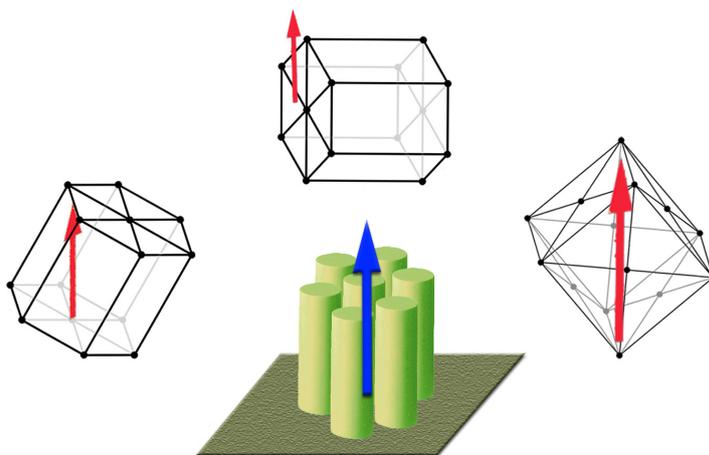


Nanohilos ferromagnéticos: preparación y propiedades físico-químicas

Autor: **Lic. Fernando Meneses**

Directora: **Dra. Paula Bercoff**



Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación como parte de los requerimientos para la obtención del grado de Doctor en Física de la

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA – Marzo 2020



Clasificación del trabajo según el código PACS 2010:

62.23.Hj: Nanohilos.

75.30.Gw: Anisotropía magnética.

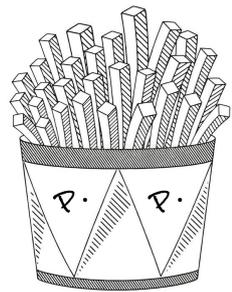
75.50.-y: Materiales magnéticos.

75.75.-c: Propiedades magnéticas de nanoestructuras.

82.45.Aa: Síntesis electroquímica.

82.47.Rs: Sensores electroquímicos.

Dedicada a...



Resumen

En esta tesis sintetizamos y caracterizamos nanohilos ferromagnéticos para comprender los procesos físicos y químicos que determinan sus propiedades magnéticas, estructurales y electroquímicas. Trabajamos con arreglos ordenados de nanohilos metálicos fabricados en membranas de alúmina porosa por la técnica de electrodeposición. La hipótesis de partida es que el confinamiento a una dimensión puede cambiar significativamente las propiedades del material, un salto cualitativo además de cuantitativo. Como eje central elegimos trabajar con sistemas de nanohilos basados en níquel y planteamos varios objetivos específicos que involucran el material en su estado puro y también aleaciones con otros metales.

En primer lugar, fue necesario perfeccionar las técnicas de síntesis —tanto de los moldes de alúmina porosa como de los nanohilos— desarrolladas hasta el momento. El objetivo fue cumplido satisfactoriamente y se implementaron numerosas mejoras, aumentando la calidad de las nanoestructuras y el ritmo de la producción.

Sobre el sistema de Ni puro estudiamos tres temas variando la morfología. Como arreglo de nanohilos, analizamos la anisotropía magnética en función de la temperatura; como nanohilos individuales, las propiedades de transporte eléctrico; y como un nanocepillo (es decir un arreglo de nanohilos unidos en su base por una película continua), una caracterización magnética del acople hilos-película y un estudio preliminar para una aplicación electroquímica como sensor de etanol. En todas las investigaciones propusimos modelos físicos que describen satisfactoriamente las observaciones experimentales, contribuyendo al estado del arte con nuevos aportes.

En los estudios sobre sistemas de aleaciones, investigamos inicialmente arreglos de nanohilos de Ni-Fe. Analizamos diferentes composiciones $\text{Ni}_x\text{Fe}_{100-x}$ y encontramos una fase ordenada para $\text{Ni}_{47}\text{Fe}_{53}$, muy inusual y difícil de acceder bajo condiciones de laboratorio, la cual atribuimos a nuestro método de síntesis. Las propiedades magnéticas de esta muestra resultaron muy interesantes, las cuales explicamos mediante un modelo cristalino en el cual los granos de fases magnéticamente blandas y duras se alternan debido a la morfología ramificada de los hilos.

Por otro lado, las aleaciones de metales nobles y de transición son atractivas debido al acople de sus orbitales electrónicos. Esta interacción tiene como resultado una mejora en la anisotropía magnética del material a la vez que se mantienen o incluso mejoran las propiedades ferromagnéticas, por ejemplo la coercitividad. Los estudios sobre arreglos de nanohilos Ni-Pd y Ni-Pt han tenido un gran desarrollo en el área electroquímica pero no han sido bien caracterizados magnéticamente. Investigamos estos sistemas y describimos sus propiedades magnéticas, como las temperaturas de bloqueo y de Curie asociadas a distintas transiciones magnéticas en el caso de Ni-Pt y la influencia del diámetro de los hilos sobre la coercitividad en Ni-Pd.

Con la intención de generar un arreglo de nanohilos de mayor dureza magnética, apro-

vechamos la experiencia obtenida en los sistemas Ni-Pd y Ni-Pt y sustituimos el Ni por Co, con mayor anisotropía magneto-cristalina. Estudiamos arreglos de nanohilos de Co-Pt con diámetros de 55 nm en función de la composición buscando maximizar la anisotropía magnética, y profundizamos el análisis con las composiciones $\text{Co}_{90}\text{Pt}_{10}$, $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ y $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{30}$. Determinamos que $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{30}$ es la aleación que mejores resultados presenta y posee un plano de fácil magnetización, perpendicular al eje de los hilos, lo cual no se ha reportado en la literatura para arreglos de nanohilos de Co-Pt con diámetros menores a 100 nm.

Abstract

In the current thesis we synthesized ferromagnetic nanowires in order to understand the physical and chemical processes that determine their magnetic, structural and electrochemical properties. We worked with ordered metallic nanowires arrays fabricated in porous alumina templates by the electrodeposition technique. The starting hypothesis is that the unidimensional confinement may change significantly the material's properties, leading to qualitative transformations besides quantitative improvements. As the central theme we chose nickel-based nanowires and proposed different specific objectives, that involve the pure material and also its alloys with other metals.

Firstly, it was necessary to improve the synthesis techniques developed so far –both for the porous alumina templates and the nanowires. The objective was accomplished and were able to enhance the quality of the nanostructures and the production rate.

In the pure nickel systems we studied three topics by varying the morphology. As a nanowires array, we analyzed the magnetic anisotropy as a function of the temperature; as individual nanowires, the electrical transport properties; and as a nanobrush (i.e. a nanowires array joined at its base by a continuous film), a magnetic characterization of the nanowires-film coupling and a preliminar study for an electrochemical application as an ethanol sensor. In every case we proposed physical models that accurately describe the experimental measurements, making new contributions to the state of art in this area.

In the investigations of alloyed systems, we initially studied Ni-Fe nanowires arrays. We analyzed different compositions Ni_xFe_{100-x} and we found an ordered crystallographic phase for $Ni_{47}Fe_{53}$, which is very unusual and difficult to obtain under laboratory working conditions, and we attribute it to our synthesis technique. The magnetic properties of this sample were very interesting, and we explained them with a crystalline model in which grains of magnetically hard and soft phases are alternated due to the ramified morphology of the wires.

On the other hand, the alloys of transition and noble metals are attractive because of their electronic orbital coupling. This interaction results in an enhancement of the magnetic anisotropy of the material while the ferromagnetic properties, like the coercivity, may be maintained or even improved. The studies about Ni-Pd and Ni-Pt nanowires arrays have attracted a lot of attention in the electrochemical field, but little magnetic characterization has been done. We investigated these systems and described their magnetic properties, like the blocking and Curie temperatures associated to different magnetic transitions in the case of Ni-Pt and the influence of the wires diameter on the coercivity for Ni-Pd.

In the search of magnetically harder nanowires arrays, we took advantage of the experience acquired in the Ni-Pd and Ni-Pt systems and replaced the Ni by Co, which has a larger magneto-crystalline anisotropy. We studied Co-Pt nanowires arrays of 55 nm diameter as a function of the composition trying to maximize the magnetic anisotropy, and we performed a deep study with $Co_{90}Pt_{10}$, $Co_{80}Pt_{20}$ and $Co_{70}Pt_{30}$ samples. We determined that $Co_{70}Pt_{30}$ is

the alloy that shows the best results and it presents an easy magnetization plane, perpendicular to the wires axis, which has not been reported so far in the literature for nanowires arrays with diameters smaller than 100 nm.

Índice de Contenidos

Clasificación	II
Resumen	V
Abstract	VII

Parte 1: Aspectos preliminares

Capítulo 1: Introducción	3
1.1 Introducción a la nanoescala	3
1.2 ¿Por qué nanohilos?	4
1.3 Métodos para construir nanoestructuras	6
1.4 Materiales Magnéticos	7
1.5 Estado del arte y antecedentes	8
1.6 Objetivos y estructura de esta tesis	9
Capítulo 2: Marco Teórico	11
2.1 Magnetismo	11
2.1.1 Propiedades de los ciclos de histéresis	12
2.1.2 Procesos de magnetización	15
2.1.3 Protocolo ZFC-FC	17
2.2 Cristalografía	19
2.3 Transporte electrónico por una interfaz metal-semiconductor	21
2.4 Electroquímica	23
Capítulo 3: Perfeccionamiento de la técnica de síntesis	27
3.1 Anodizado en dos pasos	27
3.2 Electrodeposición por corriente continua y alterna	33
3.3 Disolución de la membrana de alúmina	34

Parte 2: Nanohilos de Ni puro

Capítulo 4: Anisotropías magnéticas en función de la temperatura en arreglos de nanohilos de Ni	37
4.1 Introducción	37
4.2 Síntesis de los arreglos de nanohilos	38
4.3 Morfología y microestructura	39

4.4	Propiedades magnéticas	42
4.4.1	Modos de reversión de la magnetización	47
4.4.2	Resultados analíticos	50
4.5	Conclusiones	52
Capítulo 5: Nanocepillos de Ni		53
5.1	Introducción	53
5.2	Síntesis y morfología de nanocepillos de Ni	54
5.3	Microestructura	57
5.4	Propiedades magnéticas	58
5.5	Aplicación como sensor	63
5.5.1	Calibración del campo magnético	64
5.5.2	Mediciones electroquímicas	65
5.6	Conclusiones	68
Capítulo 6: Propiedades de transporte eléctrico en nanohilos de Ni		69
6.1	Introducción	69
6.2	Preparación del sistema	70
6.3	Mediciones $I - V$	71
6.4	Discusión	72
6.5	Conclusiones	77
 Parte 3: Nanohilos de aleaciones metálicas		
Capítulo 7: Propiedades magnéticas de arreglos de nanohilos de Ni-Fe con distintas fases cristalinas		81
7.1	Introducción	81
7.2	Síntesis, estructura y composición	83
7.3	Propiedades magnéticas a temperatura ambiente	86
7.4	Mecanismos de magnetización	90
7.5	Conclusiones	94
Capítulo 8: Arreglos de nanohilos de Ni-Pd y Ni-Pt		97
8.1	Introducción	97
8.2	Síntesis, estructura y composición	99
8.3	Propiedades magnéticas	103
8.4	Conclusiones	109
Capítulo 9: Arreglos de nanohilos de Co-Pt		111
9.1	Introducción	111
9.2	Síntesis y preparación de las muestras	112
9.3	Caracterización estructural y magnética	114
9.4	Análisis y discusión	121

9.5 Conclusiones 123

Parte 4: Conclusión

Capítulo 10:Conclusiones 127

10.1 Conclusiones generales 127

10.2 Difusión de los resultados 129

Agradecimientos 131

Bibliografía 133

Parte 1:
Aspectos preliminares

1.1. Introducción a la nanoescala

En 1959, Richard Feynmann hablaba por primera vez sobre la escala nanométrica en un famoso discurso titulado “There’s plenty of room at the bottom” (“Hay mucho espacio al fondo”) [1]. Sus ideas eran realmente de vanguardia, proponía miniaturizar computadoras cuando el mundo aún estaba asombrado con las que ocupaban habitaciones enteras. Imaginaba cables que tenían diámetros de decenas o centenas de átomos, y describía experimentos para acomodar esos átomos uno por uno... para la época eso era ciencia ficción.

Pero el avance de la tecnología no demoró mucho: en 1981 se inventó el Microscopio Electrónico de Efecto Túnel (que fue merecedor del Premio Nobel de Física en 1986 [2]) y en 1989 la empresa IBM publicaba por primera vez un arreglo de 35 átomos de xenón manipulados uno por uno con este microscopio, formando las iniciales de la compañía (Figura 1.1).

El éxito de la nanotecnología comenzó a replicarse con rapidez. Un par de ejemplos que respaldan esta afirmación son el descubrimiento de los nanotubos de carbono en 1991 por Sumio Iijima [4] y el patentamiento de los materiales catalíticos nanoestructurados en 1992, por Kresge y varios colegas de la *Mobil Oil Corporation* [5], que hoy en día tienen muy variadas aplicaciones, como por ejemplo el refinamiento de petróleo crudo o tratamiento de aguas. Un caso más reciente e icónico fue el logro experimental de aislar una capa de grafeno (con sólo un átomo de espesor) en 2004 por Novoselov [6], quien en 2010 recibió el Premio Nobel de Física junto a Andre Geim por este descubrimiento [7].

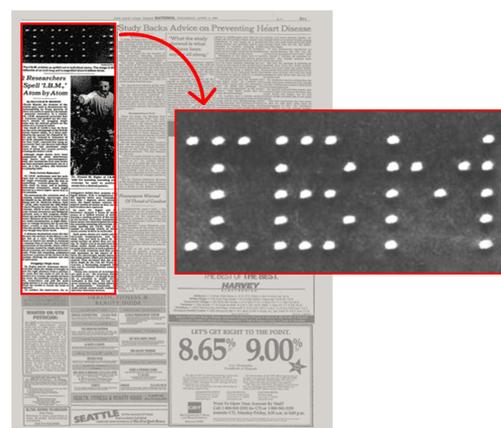


Figura 1.1. Recorte del diario The New York Times con la noticia “Dos investigadores deletrean I.B.M. átomo por átomo” [3], con un zoom sobre la imagen del arreglo de 35 átomos.

La palabra “nano” deriva de *nanus*, en latín, que significa “enano” [8], y es el prefijo que,

delante de la unidad de medición “metro” indica la distancia correspondiente a la mil millonésima parte de 1 m ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Para que un objeto sea considerado nanométrico debe cumplir requisitos en cuanto a su tamaño. La Organización Internacional de Normalización (ISO, por sus siglas en inglés) definió en 2015 que para que un objeto pertenezca a la nanoescala, al menos una de sus dimensiones debe medir aproximadamente entre 1 y 100 nm [9]. Además, resalta que las propiedades nanoscópicas no son una simple extrapolación de las macroscópicas del mismo material sino que pueden cambiar radicalmente.

En la [Figura 1.2](#) se representan distintos objetos en función de su tamaño: desde una molécula de agua, que mide entre 0,1 nm y 1 nm, hasta un cuerpo macroscópico de unos 10 cm de diámetro.

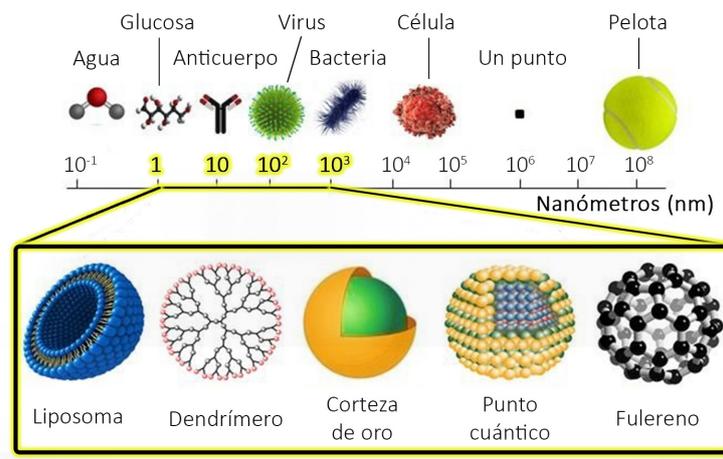


Figura 1.2. Representación de objetos en función de su tamaño, con detalle en la escala entre 1 y 1000 nm. Imagen adaptada de [10].

1.2. ¿Por qué nanohilos?

En el campo del magnetismo, cuando los materiales son llevados a la escala nanométrica, las propiedades magnéticas pueden verse fuertemente afectadas. La configuración de espines en un ferromagneto —como el hierro, níquel o cobalto— se organiza en *dominios magnéticos*, dentro de los cuales todos los momentos magnéticos se comportan de manera coherente. Tales estructuras tienen tamaños críticos, y en general un material masivo posee múltiples dominios magnéticos [11]. La coercitividad del material, que está asociada con la dureza magnética y la calidad de los imanes permanentes, depende de la configuración de estos dominios. La [Figura 1.3 \(a\)](#) muestra cómo la coercitividad varía en función del tamaño del objeto, lo cual está relacionado con la estructura de los dominios magnéticos, siendo máxima en la región de transición monodominio-multidominio [12]. Para el hierro, níquel y cobalto, los tamaños críticos teóricos en una dimensión son 14, 55 y 70 nm, respectivamente [13].

Prado *et al.* investigaron la coercitividad de nanopartículas ferromagnéticas en función del tamaño y observaron un comportamiento que se ajusta muy bien a las descripciones

teóricas, como se ve en la [Figura 1.3 \(b\)](#) [14].

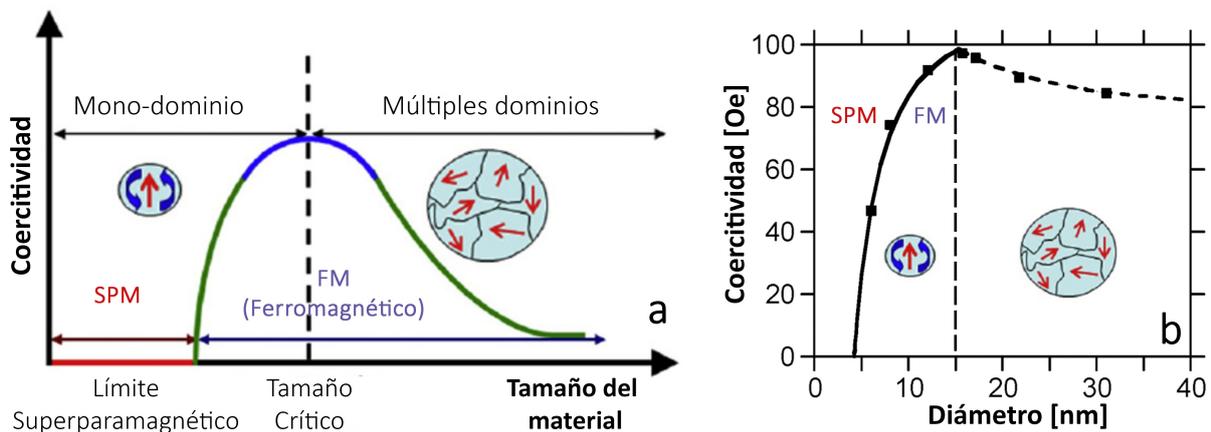


Figura 1.3. (a) Estructura de dominios según el tamaño del material: por debajo de un tamaño crítico, el objeto (modelado como una esfera) está compuesto por un único dominio magnético, mientras que por encima de ese tamaño coexisten varios dominios (Imagen adaptada de [12]). (b) Figura adaptada con resultados de Prado *et al.* [14] para nanopartículas ferromagnéticas en función del tamaño. La coercitividad en función del tamaño se ajusta al modelo de multi-dominios magnéticos.

Un ejemplo de transformaciones magnéticas en la escala nanométrica es la transición de fase en materiales normalmente no ferromagnéticos, como el paladio –paramagnético–, que al pasar de masivo a nanoestructurado adquiere una componente ferromagnética. En 2003 Sampedro *et al.* observaron experimentalmente partículas de Pd de 2,4 nm de diámetro que mostraban un comportamiento ferromagnético [15].

Existen tres geometrías básicas en función de las dimensiones nanométricas: películas delgadas (2D), nanohilos (1D) y nanopartículas (0D). En aplicaciones ferromagnéticas hay un factor que es muy importante a la hora de controlar y diseñar las propiedades magnéticas: la anisotropía magnética. Esta permite definir un eje magnético-espacial donde es más fácil orientar la magnetización, y por lo tanto puede controlarse su dirección. Por ejemplo, los discos duros más comunes poseen un sistema de grabación longitudinal, en el que la información se almacena en dominios magnéticos que apuntan en el plano del disco, en la misma dirección pero distinto sentido, como se observa en la [Figura 1.4 \(a\)](#). El cabezal lector es capaz de determinar el sentido de la magnetización y asignarle un valor (0 ó 1).

Si en lugar de orientar la magnetización en un plano se utilizaran unidades de información con magnetización perpendicular ([Figura 1.4 \(b\)](#)), la densidad de información aumentaría enormemente. Mientras que en el caso longitudinal es conveniente utilizar una estructura bidimensional, para la grabación longitudinal son más apropiados los nanohilos, que pueden

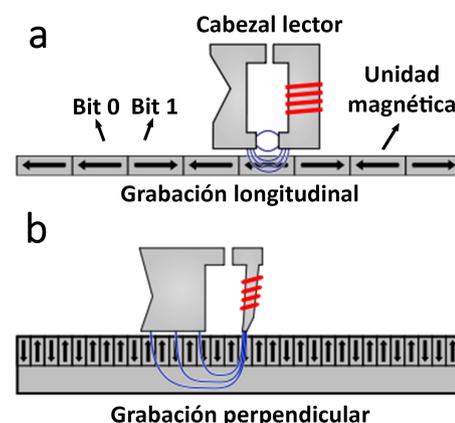


Figura 1.4. Sistema de grabación magnética (a) longitudinal y (b) perpendicular. El cabezal lector emite un campo magnético que permite sentir el sentido de la magnetización en las unidades magnéticas de información (bits).

desarrollar una elevada anisotropía magnética en la dirección de su eje [16–18].

En el campo de la medicina, las nanopartículas (0D) suelen ser muy eficientes como vehículos para transportar fármacos –pues debido a su reducido tamaño pueden difundirse a través de fluidos en el cuerpo humano– y como agentes reactivos. En particular, las nanopartículas magnéticas tienen la ventaja de poder ser guiadas por un imán externo. Hay muchas investigaciones en busca de materiales y geometrías más eficientes, por ejemplo en 2015 Sharma *et al.* propusieron el uso de nanohilos en vez de nanopartículas, ya que tienen mayor superficie disponible por gramo de material y una mayor magnetización de saturación (lo cual facilita la manipulación magnética) [19].

Los materiales magnéticos en forma de nanohilos tienen la ventaja de poseer una destacable anisotropía de forma, lo que puede generar una elevada anisotropía magnética y ser utilizados en aplicaciones tan variadas como medicina o almacenamiento de información. Con las técnicas y equipos disponibles en el laboratorio es posible obtener un alto grado de control sobre la geometría de estas estructuras unidimensionales y podemos trabajar con un amplio rango de materiales.

1.3. Métodos para construir nanoestructuras

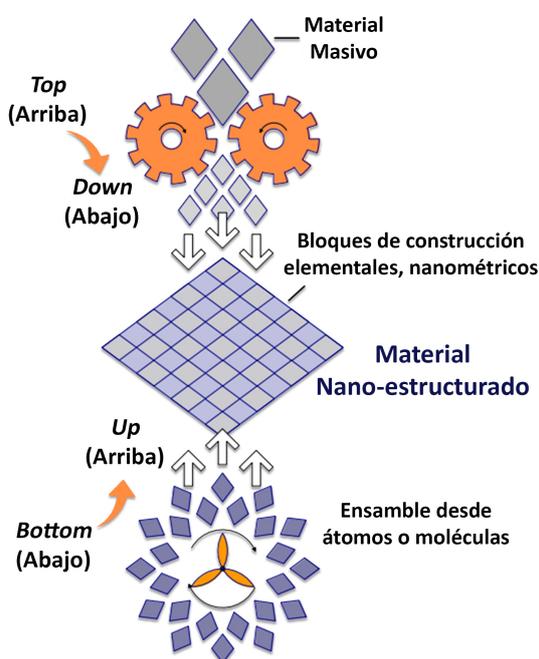


Figura 1.5. Métodos para sintetizar nanoestructuras: desde arriba hacia abajo el material masivo se reduce a bloques nanométricos para construir el material final; desde abajo hacia arriba los átomos o moléculas se ensamblan para formar el nanomaterial. Figura adaptada de [20].

Para construir estructuras nanométricas hay una gran variedad de métodos que fueron surgiendo y perfeccionándose con el tiempo. Estos pueden dividirse en dos grandes familias: métodos *bottom-up* (desde abajo hacia arriba) y *top-down* (desde arriba hacia abajo). Estos nombres distinguen si el nanomaterial es construido a partir del ensamble de átomos y moléculas (*bottom-up*) o reducido desde una estructura mayor (*top-down*). La Figura 1.5 muestra un esquema de estos procesos.

Para la fabricación de nanoestructuras unidimensionales –como nanohilos– se pueden utilizar procedimientos de las dos grandes familias. Los métodos *top-down* requieren diseñar patrones, algún tipo de molde, para que luego el material tome esa forma en escala nanométrica. Este tipo de procedimiento suele ser elegido para fabricar estructuras con un alto grado de precisión

y control –dados por la calidad del patrón–, por ejemplo nanohilos semiconductores desti-

nados a circuitos electrónicos. A modo de ejemplo, Vu *et al.* sintetizaron nanohilos de silicio con una combinación de nanograbado por litografía y un tratamiento químico posterior [21].

Los métodos *bottom-up* son más utilizados cuando no se requiere una precisión tan fina y permiten una producción relativamente grande de material. Suelen ser procesos sencillos y de bajo costo, de manera que son muy accesibles para implementar en un laboratorio utilizando pocos recursos. Algunas técnicas no requieren moldes, como la ablación láser [22], el proceso sol-gel [23] o la síntesis solvotérmica [24]. Otras, en cambio, emplean una matriz o plantilla. Distintos investigadores han utilizado desde esqueletos de virus [25] hasta moldes cuidadosamente elaborados, como membranas de policarbonato [26] o de óxido de aluminio anodizado (AAO, por sus siglas en inglés) [27]. La ventaja de las matrices sintetizadas en laboratorios es que los parámetros geométricos, como el diámetro de los hilos y la distancia entre ellos en el molde, pueden ser completamente controlados. Así, hay autores que fabrican membranas de alúmina porosa con diámetro variable a la largo de los poros [28] o estructuras ramificadas [29]. Uno de los métodos basados en moldes que tiene gran popularidad por su versatilidad y bajo costo es la electrodeposición química, que permite construir nanohilos a partir de soluciones electrolíticas que contengan iones metálicos. Además, este procedimiento presenta diferentes alternativas que pueden favorecer distintos tipos de crecimiento, como la electrodeposición por corriente continua (DC) [19, 30–32], por corriente alterna (AC) [33–35] o por corriente pulsada [36–38].

Desde 2009 el Grupo Ciencia de Materiales de la FAMAF-UNC comenzó a experimentar con la síntesis de nanohilos metálicos con moldes de alúmina porosa y procesos de electrodeposición [27, 39–47], con buenos resultados en el control de la morfología y los parámetros de crecimiento. Estas son las técnicas que usamos en esta tesis.

1.4. Materiales Magnéticos

Los materiales que presentan una magnetización permanente son denominados ferromagnéticos. A temperatura ambiente, los únicos elementos de este tipo son el hierro, el cobalto y el níquel, los cuales son metales de transición –es decir con la capa electrónica *d* parcialmente llena [48]– y vecinos en la tabla periódica.

Cada uno de estos elementos tiene propiedades particulares que son atractivas para distintas aplicaciones. Por ejemplo, el hierro presenta la mayor polarización magnética de saturación $J_S \approx 2,15$ T –relacionada con la intensidad del campo magnético–, pero para fabricar imanes permanentes tiene la desventaja de ser un material magnéticamente muy blando, es decir que se desmagnetiza con facilidad [11]. El cobalto tiene la particularidad de poseer la temperatura de Curie más elevada entre todos los metales, una polarización magnética de saturación casi tan alta como la del hierro ($J_S \approx 1,79$ T) y una anisotropía magnética muy grande, es decir dureza magnética elevada. El níquel, por último, presenta una polarización magnética de saturación relativamente baja ($J_S \approx 0,61$ T) pero posee propiedades catalíticas muy útiles, como la reacción ante el etanol [49] o la glucosa [50], y una

respuesta magneto-elástica negativa, lo que no ocurre con el hierro y el cobalto [11].

Hay aplicaciones en las que se utiliza Fe, Co o Ni en estado puro, pero en la mayoría de los casos se los combina con otros materiales para mejorar las propiedades magnéticas y/o mecánicas. Por ejemplo, los imanes permanentes de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ –los más potentes en la actualidad– combinan la alta polarización magnética de saturación del hierro con la anisotropía magneto-cristalina del neodimio, mientras que el boro cumple la función de estabilizar la aleación [51].

En esta tesis exploramos dos tipos de sistemas: metales puros y aleados. En el primer caso, investigamos nanohilos de Ni puro, explotando sus propiedades físicas y químicas. En cuanto a las aleaciones, combinamos materiales ferromagnéticos con otros del mismo tipo –Ni-Fe– y con metales nobles –Ni-Pd, Ni-Pt, Co-Pt–, logrando modificaciones en las propiedades magnéticas que apuntan a distintas funcionalidades.

1.5. Estado del arte y antecedentes

Teniendo en cuenta las ventajas que ofrecen los materiales nanoestructurados, en particular aquellos que son unidimensionales, y la trayectoria del Grupo Ciencia de Materiales en la investigación de propiedades magnéticas, es que orientamos esta tesis al estudio de nanohilos ferromagnéticos fabricados por electrodeposición en moldes de alúmina porosa (AAO).

Tras una búsqueda bibliográfica sobre nanohilos en general, prácticamente no encontramos trabajos anteriores a 1990. En 1993 Whitney *et al.* publicaron una investigación sobre nanohilos metálicos en membranas porosas de policarbonato sintetizados por electrodeposición [52]. Desde ese año en adelante ya es más común encontrar artículos de este tipo con la misma técnica, incluyendo moldes de AAO [53–55]. En particular, hubo mucho interés en nanohilos que presentaran magneto-resistencia gigante [56–58].

En 1995 Masuda y Fukuda publicaron un método de anodizado en dos pasos que lograba producir moldes de alúmina porosa de mucha mayor calidad que los que se fabricaban hasta el momento [59]. Esta técnica se propagó rápidamente por los grupos de investigación debido a su simplicidad y excelentes resultados que, con algunas innovaciones y variaciones, es básicamente la que se usa en la actualidad.

La carrera por compactar la información magnética en los discos duros llevó a amplias investigaciones de sistemas ferromagnéticos anisotrópicos combinando todo tipo de metales, como aleaciones de Co-Pt [60, 61], Fe-Pt [62, 63], Fe-Co [64, 65], Ni-Fe [38, 66], Ni-Co [67, 68] o elementos ferromagnéticos puros (Fe, Co, Ni) [52, 69]. Por otro lado, la demanda de catalizadores más eficientes para la industria de la energía también generó muchos trabajos con nanohilos debido a su gran superficie expuesta por gramo de material [70–72]. Por ejemplo, en 2011 Du *et al.* propusieron nanohilos porosos de Ni-Pd como alternativa a los catalizadores de Pd puro con matriz de carbono, clásicos en las celdas de combustible,

y obtuvieron una mayor eficiencia [73].

Con el avance de la ciencia y la tecnología, fueron surgiendo nuevos campos de aplicación, como el uso de la anisotropía magneto-elástica en nanohilos y microhilos. Por ejemplo, en 1996 Vázquez *et al.* patentaron una lapicera que contiene un microhilo y un circuito integrado que entrega una lectura de corriente, y permite detectar si una firma es falsa o verdadera a través del patrón de presiones en el papel, obtenido por la respuesta magneto-elástica del microhilo [74]. Un reporte muy reciente (2019) muestra el diseño del espectrómetro más pequeño fabricado hasta la actualidad, que consiste en un único nanohilo semiconductor $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ con composición modulada [75]. Tal dispositivo puede determinar el estado de los alimentos o la calidad de las drogas, y debido a su miniaturización podría ser incorporado directamente a teléfonos inteligentes [76].

En vista de que la investigación sobre nanohilos ferromagnéticos comenzó a desarrollarse desde aproximadamente 1990 y cada vez necesita más profundización debido a las nuevas tecnologías, es que apostamos a seguir desarrollando ese campo. Entre los materiales elegidos para trabajar en esta tesis, el principal es el Ni. En su estado puro presenta muy buenas propiedades catalíticas, las que pueden ser combinadas con sus propiedades magnéticas para ganar un mayor control en aplicaciones que involucran campos magnéticos externos. Su aleación con otros metales, posibilidad que brinda la técnica de electrodeposición, permite combinar características de diferente tipo (cristalográficas, químicas, magnéticas, entre otras) y fabricar materiales muy eficientes para distintas aplicaciones.

1.6. Objetivos y estructura de esta tesis

El objetivo general de esta tesis es la síntesis y caracterización de nanomateriales unidimensionales para su aprovechamiento tecnológico y la comprensión de los procesos físicos y químicos que determinan sus propiedades magnéticas. Los sistemas elegidos son arreglos de nanohilos ferromagnéticos fabricados en membranas de alúmina porosa, de materiales puros o aleados. La hipótesis de partida, que confirmamos sistemáticamente con las investigaciones sobre nanohilos, es que el confinamiento a una dimensión puede cambiar significativamente las propiedades del material, dando un salto cualitativo además de cuantitativo.

Planteamos un eje central a partir de nanohilos de níquel, continuando con el trabajo de grado "Propiedades magnéticas y estructurales de nanohilos de Ni sintetizados en membranas de alúmina porosa" [77], con los siguientes objetivos específicos:

→ **Perfeccionar el método de fabricación de moldes de alúmina porosa y nanohilos.**

→ **Sistema: Nanohilos de Ni puro.**

- ✓ *Estudiar las anisotropías magnéticas de arreglos de nanohilos en función de la temperatura. Describir el comportamiento magnético de distintas geometrías y*

proponer un modelo basado en las anisotropías parciales que pueda ser constatado con las mediciones experimentales.

- ✓ *Sintetizar un “nanocepillo”, una estructura heterogénea compuesta por un arreglo de nanohilos con una lámina continua como base. Controlar las propiedades magnéticas a través del acople magnético entre estas estructuras.*
- ✓ *Investigar una aplicación electroquímica que utilice al nanocepillo como sensor de etanol. Mejorar la eficiencia catalítica de este sistema a través de un campo magnético externo.*
- ✓ *Incursionar en las propiedades de transporte eléctrico de un nanohilo aislado. Proponer un modelo sencillo para comprender el comportamiento del sistema.*

→ Sistema: Arreglos de nanohilos de aleaciones Ni-Fe.

- ✓ *Fabricar arreglos de nanohilos con fases cristalinas metaestables, que proporcionen propiedades magnéticas diferentes a las de fases de equilibrio. Estudiar los mecanismos de la magnetización.*

→ Sistema: Arreglos de nanohilos de aleaciones Ni-Metal Noble.

- ✓ *Investigar las propiedades magnéticas de arreglos de nanohilos de las aleaciones Ni-Pd y Ni-Pt, que podrían complementarse con sus propiedades catalíticas. Estos materiales son muy requeridos en el área electroquímica y de la energía y actualmente no hay estudios profundos de sus características magnéticas.*

→ Sistema: Arreglos de nanohilos de aleaciones Co-Pt.

- ✓ *Con la experiencia adquirida en la síntesis de aleaciones de Ni-Pd y Ni-Pt, producir un sistema de mayor dureza y anisotropía magnética, reemplazando al níquel por el cobalto.*

La estructura de esta tesis se plantea en cuatro partes. La Parte 1, que incluye esta introducción, consiste en una presentación de los sistemas nanoestructurados, el estado del arte de las investigaciones sobre nanohilos, los objetivos de la tesis, un breve marco teórico que servirá para comprender los resultados alcanzados en este trabajo y las descripciones de los métodos de síntesis, tanto de moldes de AAO como de nanohilos. La Parte 2 se centra en las investigaciones sobre sistemas de arreglos de nanohilos de Ni puro. La Parte 3 trata sobre nanohilos de los sistemas aleados: Ni-Fe, Ni-Pd, Ni-Pt y Co-Pt. Por último, la Parte 4 contiene las conclusiones generales, un resumen de la producción y comunicación de la información originada durante esta tesis, las proyecciones a futuro, los agradecimientos y las referencias bibliográficas consultadas.

El contenido de este capítulo se estructura en cuatro secciones. Las primeras dos, “Magnetismo” y “Cristalografía”, resultan troncales para toda la tesis, mientras que “Electroquímica” y “Transporte electrónico por una interfaz metal-semiconductor” están enfocadas a dar un soporte teórico a los [Capítulos 5 y 6](#), respectivamente.

2.1. Magnetismo

Una manera de clasificar los materiales es según su comportamiento magnético. En esta tesis sólo trataremos con tres tipos: ferromagnéticos, paramagnéticos y diamagnéticos. Utilizaremos el sistema internacional de unidades (SI), de manera que la relación entre el flujo de densidad magnética (o inducción) \mathbf{B} , el momento magnético por unidad de volumen (o magnetización) \mathbf{M} y el campo magnético \mathbf{H} está dada por [11]:

$$\mathbf{B} = \mu(\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (2.1)$$

donde μ es la permeabilidad del medio y la aproximaremos por $\mu = \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ T m/A}$ –la permeabilidad del vacío–, \mathbf{B} se mide en T y \mathbf{H} y \mathbf{M} , en A/m. Para caracterizar las propiedades magnéticas de un material es necesario estudiar el comportamiento de \mathbf{M} con respecto a \mathbf{H} (las magnitudes proyectadas en la dirección del campo magnético). El cociente entre estas dos cantidades se define como susceptibilidad χ , con unidades adimensionales:

$$\chi = \frac{M}{H}. \quad (2.2)$$

En los materiales paramagnéticos y diamagnéticos la respuesta al campo magnético es lineal bajo circunstancias normales, $\mathbf{B} \propto \mathbf{H}$ y por lo tanto χ es constante. En el primer caso $\chi > 0$, mientras que en el segundo $\chi < 0$. En los materiales ferromagnéticos, en cambio, el comportamiento de \mathbf{M} vs. \mathbf{H} no es lineal y $\chi = \chi(H)$.

2.1.1. Propiedades de los ciclos de histéresis

La irreversibilidad (o histéresis) en los procesos magnéticos es una de las cualidades principales de un material ferromagnético. Después de haber alcanzado el máximo valor posible de la magnetización M a una dada temperatura (magnetización de saturación M_S) mediante la aplicación de un campo magnético H lo suficientemente intenso, llevar el campo H a cero no reduce la magnetización a $M = 0$ sino que se obtiene $M(H = 0) = M_R$, la magnetización remanente. Por esta razón se habla de que estos materiales son imanes permanentes [11].

Una curva de magnetización M vs. H puede realizarse en un recorrido cíclico, aplicando primero campos H positivos y elevados para alcanzar el valor de magnetización de saturación ($M = M_S$), luego ir a valores de H negativos para alcanzar $M = -M_S$ y finalmente volver a los campos positivos, obteniendo nuevamente $M = M_S$. A este recorrido se lo llama ciclo de histéresis. Alternativamente, puede graficarse la inducción $B = \mu(H + M)$ vs. H , siguiendo el mismo recorrido. Al flujo de densidad magnética B valuado en el campo H en el cual la magnetización alcanza la saturación se lo denomina inducción de saturación B_S . La Figura 2.1 (a) presenta un esquema típico del ciclo de histéresis de un material ferromagnético para M y B en función de H . La curva de magnetización inicial, que va desde el origen hasta M_S (o B_S), ha sido omitida para mayor simplicidad pues no la utilizaremos durante esta tesis.

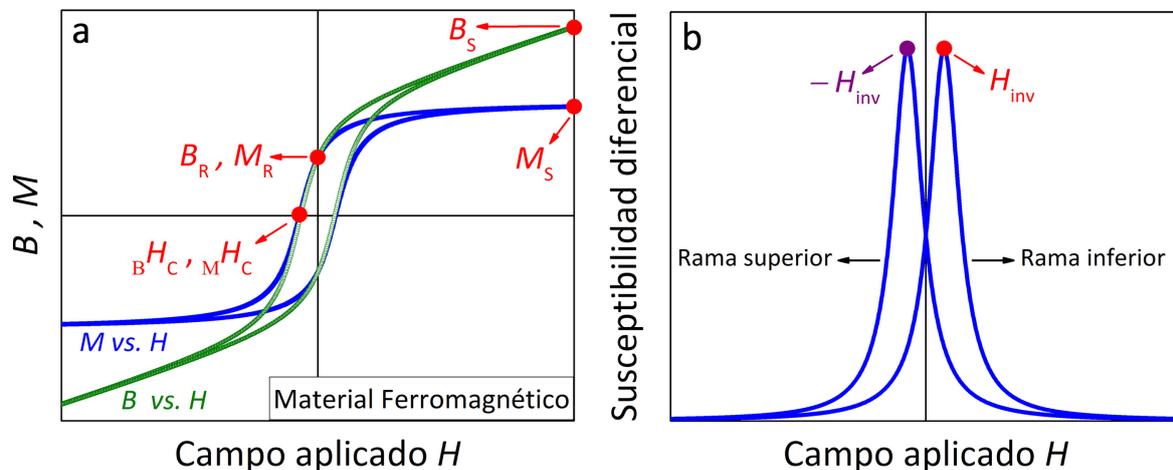


Figura 2.1. (a) Ciclo de histéresis de un material ferromagnético para B y M . (b) Susceptibilidad diferencial de las ramas superior e inferior del ciclo de histéresis M vs. H .

Cuando el campo magnético es llevado a cero después de haber alcanzado la saturación ($M = M_S$ o $B = B_S$ según qué se analice), a la magnetización o inducción resultantes se las llama magnetización de remanencia M_R o inducción de remanencia B_R , respectivamente. Sus valores difieren por un factor $\mu \approx \mu_0$ (ver Ec. 2.1). Alternativamente, estas cantidades pueden ser expresadas en unidades adimensionales, como $m_R = M_R/M_S$, la remanencia magnética reducida (la llamaremos simplemente remanencia reducida), o $b_R = B_R/B_S$, la remanencia de inducción reducida.

Otro parámetro de interés es el campo magnético necesario para obtener $B = 0$, al cual se lo denomina coercitividad de la inducción ${}_B H_C$ (una cantidad negativa). El valor de la magnetización para este campo no es nulo, de hecho $M \approx -\mu_0 {}_B H_C > 0$ (usando la [Ec. 2.1](#)). Para obtener $M = 0$ se requiere aplicar un campo ${}_M H_C$, llamado coercitividad de la magnetización. Como la diferencia entre ${}_B H_C$ y ${}_M H_C$ es usualmente despreciable, para mayor simplicidad llamaremos “coercitividad” o “campo coercitivo” al valor absoluto del campo en el cual la magnetización es nula, y lo denotaremos $H_C = |{}_M H_C| \approx |{}_B H_C|$.

Se dice que un material es “magnéticamente duro” cuando el área encerrada por el ciclo de histéresis es relativamente grande, lo que se asocia a valores elevados de $\mu_0 H_C$ y m_R (pueden superar 1 T y 90 %, respectivamente, como en el caso de los imanes de Nd-FeB [11]). Por el contrario, será “magnéticamente blando” cuando pueda ser magnetizado y desmagnetizado con facilidad, con bajas coercitividad y remanencia reducida (pueden ser menores a 1 mT y 10 %, respectivamente [11]), implicando un área pequeña encerrada por la curva de histéresis.

También es usual hablar de la “cuadratura” del ciclo de histéresis, que se relaciona con la forma del área que encierra la curva. Mientras más abrupto es el cambio de la magnetización con respecto al campo aplicado en valores cercanos a H_C , más se asemeja el área encerrada a un rectángulo y mayor cuadratura tiene el ciclo.

La susceptibilidad χ definida en la [Ec. 2.2](#) tiene su versión diferencial a la que llamaremos χ^d (susceptibilidad diferencial):

$$\chi^d = \frac{\partial M}{\partial H}.$$

Cuando no es posible conocer la masa o el volumen del sistema y por lo tanto no se pueden determinar los valores de la magnetización M , podemos definir la susceptibilidad diferencial de la magnetización normalizada χ_N^d , con unidades T^{-1} :

$$\chi_N^d = \frac{\partial(M/M_S)}{\partial(\mu_0 H)}. \quad (2.3)$$

La [Figura 2.1 \(b\)](#) muestra la derivada de la curva M vs. H correspondiente a la [Figura 2.1 \(a\)](#), tanto de la rama superior (recorriendo H desde los valores positivos hacia los negativos) como de la inferior (viceversa). Este perfil corresponde a la susceptibilidad diferencial χ^d , pero igualmente puede asociarse a χ_N^d , pues sólo difiere en un factor de escala. El campo aplicado para el cual la susceptibilidad alcanza su mayor valor (es decir que $M(H)$ tiene pendiente máxima) es denominado campo de inversión H_{inv} y se define positivamente.

En el ejemplo presentado, donde sólo hay una fase magnética, existe un único campo de inversión e idealmente coincide con el campo coercitivo. En el caso de que el material analizado tenga varias fases o componentes magnéticas que no estén completamente acopladas, es posible distinguir diferentes campos H_{inv} y generalmente la coercitividad H_C tendrá algún valor intermedio entre ellos. Si el acople es total, entonces todas las componen-

tes magnéticas se comportan como una sola y nuevamente se detectará un único campo de inversión.

Como la magnetización M es una magnitud vectorial, su comportamiento dependerá de la dirección en la que se aplique el campo magnético H . La Figura 2.2 muestra las curvas de magnetización en distintas direcciones del campo aplicado para un disco monocristalino de Ni [11]. Debido a las propiedades magneto-cristalinas de este material, la magnetización alcanza su valor de saturación en la dirección $\langle 111 \rangle$ (como se indica en el esquema de la figura), con un campo magnético $\mu_0 H$ relativamente bajo. Esta dirección es definida como el eje de fácil magnetización. Por el contrario, en la dirección $\langle 100 \rangle$ la magnetización requiere los mayores valores de $\mu_0 H$ para saturar y se la denomina eje de difícil magnetización. Por último, la dirección $\langle 110 \rangle$ presenta un comportamiento intermedio.

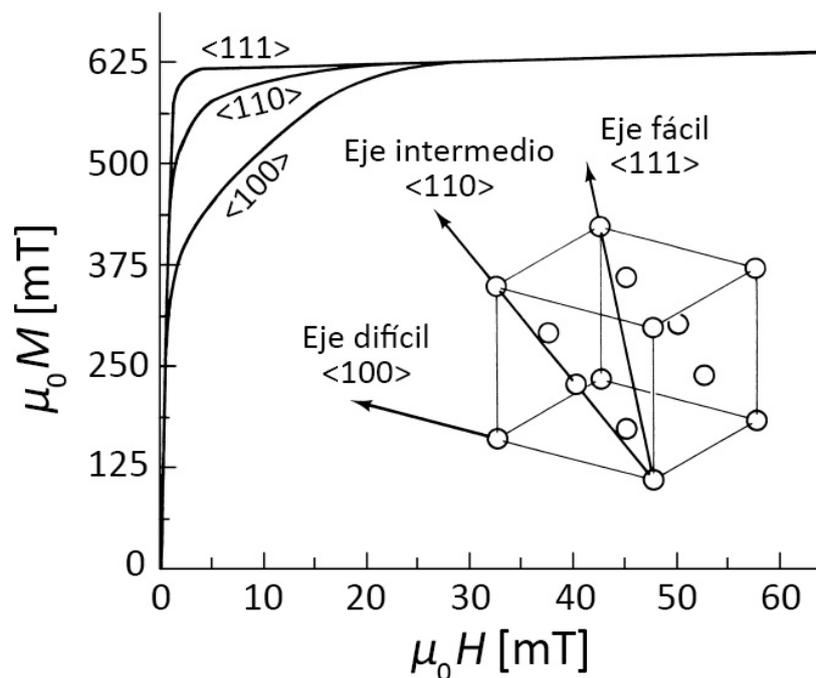


Figura 2.2. Comportamiento de la magnetización M según la dirección del campo aplicado H en un monocristal de Ni con forma de disco. La estructura cúbica cristalina ilustra las diferentes direcciones estudiadas y detalla si es un eje de fácil, intermedia o difícil magnetización. Figura adaptada de [11].

Un procedimiento analítico para determinar cuál es el eje de fácil magnetización consiste en obtener la susceptibilidad diferencial (χ^d o χ_N^d , da lo mismo) de las curvas M vs. H para distintas direcciones del campo aplicado y comparar sus valores máximos. La mayor de ellas estará asociada al eje de fácil magnetización, la dirección en la que la magnetización presenta mayor pendiente. Gráficamente, lo que se observará es que el ciclo de histéresis en la dirección de fácil magnetización tiene mayor cuadratura que en las demás direcciones.

2.1.2. Procesos de magnetización

Los procesos de magnetización describen la dinámica según la cual los momentos magnéticos se orientan en presencia de un campo magnético H , en particular cómo la magnetización M invierte su sentido en el recorrido del ciclo de histéresis. Hay diferentes mecanismos mediante los cuales esta reversión tiene lugar, y están relacionados con las propiedades intrínsecas del material (como la distribución de la densidad de estados de los electrones) y también con las extrínsecas (como la forma del material).

Los materiales ferromagnéticos poseen una estructura magnética interna organizada en “dominios magnéticos”, que son regiones en donde los momentos magnéticos se comportan de forma coherente y reaccionan de la misma manera frente a los campos magnéticos externos. Esta configuración de dominios magnéticos se debe a que el material busca disminuir su energía magnética, la cual tiene aportes provenientes del alineamiento entre los momentos magnéticos y a la vez de los campos magnetostáticos. El resultado de esta competencia de energías depende de características geométricas y estructurales del material, y es el que determina la forma y tamaño de los dominios [11].

Cuando el material es magnéticamente virgen, es decir que aún no se lo ha sometido a procesos irreversibles de la magnetización, en ausencia de un campo externo H los dominios magnéticos están orientados al azar y en promedio la magnetización M es nula. La [Figura 2.3 \(a\)](#) muestra un ejemplo de esta distribución de dominios.

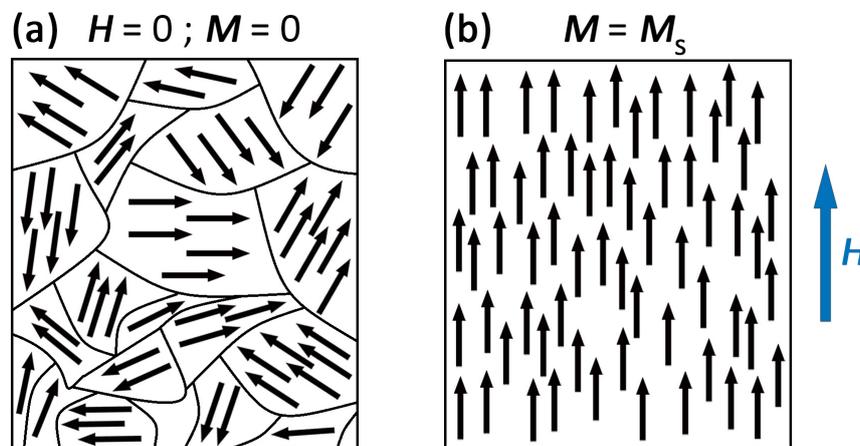


Figura 2.3. Estructura de dominios magnéticos (a) en ausencia de campo magnético ($H = 0$), con magnetización nula ($M = 0$), y (b) en presencia de uno intenso, en donde la magnetización M alcanza su valor de saturación M_s en la dirección de H .

Cuando se aplica un campo magnético intenso, todos los momentos se alinean en la dirección de H y se alcanza la magnetización de saturación $M = M_s$, tal como se muestra en la [Figura 2.3 \(b\)](#). Este proceso es irreversible, y al remover el campo H la magnetización M no recupera un valor nulo sino que tiene una remanencia M_R en la dirección en la cual se magnetizó previamente.

Los mecanismos de reversión de la magnetización pueden ser globales (deslocalizados)

o localizados. En los del primer tipo, todos los dominios magnéticos se reorientan de la misma manera y en simultáneo para invertir la dirección de la magnetización. En los del segundo tipo, hay dominios que responden más fácilmente al campo externo e invierten su magnetización antes que los demás. Estas regiones o “núcleos” desencadenan reacciones en las zonas cercanas, propagando la reversión de la magnetización a toda la estructura.

Dentro de cada dominio los momentos magnéticos mantienen una misma orientación gracias a la interacción de intercambio, y entre regiones coherentes hay un espacio de transición: las paredes de dominio. Estas pueden ser de distinto tipo según la manera en que los momentos magnéticos rotan dentro de ellas (de Néel o de Bloch son las más comunes) y cada una tiene asociada un espesor w [11]. La interacción entre dominios magnéticos está relacionada con esta distancia y se define a la longitud de intercambio l_{ex} como algún valor promedio entre los distintos w , que puede variar según el autor. Seguiremos la definición de Abo *et al.* [78], que plantea la siguiente relación:

$$l_{\text{ex}} = \sqrt{2A/\mu_0 M_S^2}, \quad (2.4)$$

donde A es la constante de intercambio y depende del material.

Por otro lado, uno de los principales factores que determina la forma de los ciclos de histéresis de un material ferromagnético es la anisotropía magnética, que condiciona el comportamiento de la magnetización M según la dirección en la que se aplique un campo H . La anisotropía se compone de varios aportes, entre ellos la forma del material, la estructura cristalina, los efectos de las tensiones y las interacciones magnetostáticas entre distintas estructuras (por ejemplo, entre nanohilos). A modo ilustrativo, la [Figura 2.2](#) muestra claramente cómo la magnetización M está influenciada por la estructura cristalina del níquel.

Para una partícula mono-dominio aislada con anisotropía magneto-cristalina uniaxial K_U , se cumple que [79]:

$$\mu_0 H_0 = \frac{2K_U}{M_S},$$

en donde H_0 es el campo magnético requerido para invertir la magnetización sin activación térmica, es decir la coercitividad H_C a temperatura T nula. Si extendemos esta definición a cualquier sistema ferromagnético (multi-dominio), podemos considerar una anisotropía total K_{total} que depende de T y adaptar la expresión anterior:

$$\mu_0 H_C(T) = \frac{2K_{\text{total}}(T)}{M_S}. \quad (2.5)$$

Otro aspecto determinante en los procesos de magnetización es la forma del material magnético. Al orientar sus momentos magnéticos con el campo externo, el propio cuerpo genera un efecto desmagnetizante sobre sí mismo, relacionado con su geometría. Este campo desmagnetizante H_d es proporcional y opuesto a la magnetización M :

$$H_d = -N_d M,$$

donde N_d es el factor desmagnetizante. El valor N_d puede ser calculado exactamente para un elipsoide en sus tres ejes ortogonales X (N_x), Y (N_y), Z (N_z) y se cumple que su suma es igual a la unidad (en el SI):

$$N_x + N_y + N_z = 1.$$

Para un elipsoide prolado, con largos $l_x = l_y < l_z$, $Ar = l_z/l_x$, se cumple que [11]:

$$N_z = \frac{1}{(Ar^2 - 1)} \left[\frac{Ar}{\sqrt{Ar^2 - 1}} \ln(Ar + \sqrt{Ar^2 - 1}) - 1 \right],$$

$$N_x = N_y = \frac{1 - N_z}{2}.$$

En el caso de un cilindro con relación de aspecto Ar (definida como el largo sobre el diámetro) mucho mayor que la unidad, se lo puede aproximar como un elipsoide prolado y simplificar las expresiones anteriores:

$$N_z \approx \frac{1}{Ar^2} [\ln(2Ar) - 1], \quad (2.6)$$

$$N_x = N_y \approx \frac{1}{2}. \quad (2.7)$$

2.1.3. Protocolo ZFC-FC

Para la medición de la magnetización M en función de la temperatura T , en esta tesis utilizamos la técnica de medición de enfriado con campo nulo (*Zero Field Cooling*) y posteriormente enfriado con campo (*Field Cooling*), conocida como ZFC-FC por sus siglas en inglés.

El protocolo experimental consiste en enfriar una muestra desde una temperatura inicial T_i hasta una final T_f con campo magnético externo H nulo. Luego se aplica un campo magnético pequeño del orden de 10-20 mT, de manera de no generar una magnetización elevada (comparada con la de saturación), y se calienta la muestra hasta T_i , registrando la magnetización M_{ZFC} . A continuación se enfría el sistema hasta T_f manteniendo el campo aplicado y se lo calienta nuevamente hasta T_i , registrando la magnetización M_{FC} .

A medida que la temperatura crece en las curvas ZFC y FC, la magnetización se ve afectada por la competencia de dos energías: la anisotrópica E_K y la térmica E_T [80]:

$$E_K = K_{\text{total}} V,$$

$$E_T = k_B T,$$

donde K_{total} es la anisotropía magnética total o densidad de energía magnética, V es el volumen del material y k_B es la constante de Boltzmann.

Todo material ferromagnético con una magnetización inicial M_0 (en ausencia de un cam-

po externo H) sufre un deterioro de esta magnitud debido a las fluctuaciones térmicas que tienden a desorientar los momentos magnéticos. Al cabo de un tiempo t :

$$M(t) = M_0 \exp(-t/\tau),$$

$$\tau = \tau_0 \exp(E_K/E_T), \quad (2.8)$$

donde τ es el tiempo de relajación característico del material y τ_0 es el tiempo promedio que demora un momento magnético en oscilar entre los dos sentidos del eje de fácil magnetización, típicamente 10^{-9} – 10^{-10} s [80, 81].

Si los tiempos de medición τ_m de la magnetización son mucho mayores que τ , entonces los momentos magnéticos fluctúan constantemente y se llega rápidamente a un equilibrio termodinámico, provocando que el sistema responda inmediatamente a un campo externo H de manera similar a un paramagneto, pero con una intensidad mucho mayor pues hay una gran coordinación entre todos los momentos magnéticos. A este régimen se lo llama superparamagnetismo. Por el contrario, si $\tau_m \ll \tau$ entonces el material tiene un comportamiento ferromagnético.

En esta tesis los tiempos de medición τ_m son del orden de 1 s. Haciendo $\tau \approx \tau_m$, se puede encontrar el volumen crítico V_{crit} para satisfacer la Ec. 2.8 [80, 81]:

$$V_{\text{crit}} = 25 \frac{k_B T}{K_{\text{total}}}.$$

Esta teoría en general se utiliza para distribuciones de nanopartículas con tamaños relativamente uniformes y anisotropía uniaxial, y se cumple que si para una temperatura fija T el volumen de las partículas es menor que el crítico ($V < V_{\text{crit}}(T)$) entonces el comportamiento es superparamagnético. Si $V > V_{\text{crit}}(T)$, es ferromagnético y se dice que las partículas están *bloqueadas*. Por otro lado, para un volumen fijo V existe una temperatura de bloqueo $T_B(V)$, según la cual las partículas demuestran un comportamiento superparamagnético ($T > T_B(V)$) o ferromagnético ($T < T_B(V)$) [11]. Notar que estas propiedades también dependen de la anisotropía magnética K_{total} y por lo tanto pueden variar según la dirección del campo aplicado.

El análisis anterior puede extenderse a nanohilos ferromagnéticos. En este caso, los volúmenes V corresponden a los distintos núcleos magnéticos en el material. Cada uno de ellos tiene asociada una temperatura de bloqueo $T_B(V)$ y una barrera de energía para invertir la magnetización, la cual puede ser superada por activación térmica cuando $T > T_B(V)$. Una distribución de volúmenes genera una distribución de temperaturas de bloqueo, y cuando la temperatura de trabajo supera a la mayor de estas últimas el sistema completo transita al régimen superparamagnético [11, 80, 82–84].

Un criterio para identificar las barreras de energía asociadas a los distintos núcleos y sus correspondientes temperaturas de bloqueo $T_B(V)$ es derivar la diferencia de las magnetizaciones ZFC-FC con respecto a la temperatura: $d(M_{\text{ZFC}} - M_{\text{FC}})/dT$ [82, 84]. El perfil de esta

función indica la intensidad relativa de las barreras de energía en función de la temperatura, y el máximo de esta curva representa una temperatura de bloqueo promedio $\langle T_B \rangle$, asociada a la distribución de tamaños de los núcleos magnéticos. Cuando todas las barreras han sido superadas el sistema se encuentra en el régimen superparamagnético y la derivada debe ser nula.

Por último, una condición que distingue al comportamiento superparamagnético del ferromagnético ($T > T_B(V)$ y $T < T_B(V)$, respectivamente, para todos los volúmenes V de los núcleos magnéticos) es el colapso de las curvas de histéresis cuando se grafica la magnetización normalizada M/M_S en función del campo aplicado dividido la temperatura de la medición ($\mu_0 H/T$) [11]. Sólo si el sistema está en el régimen superparamagnético las curvas se superpondrán. La Figura 2.4 (a) muestra las ramas superiores de los ciclos de histéresis M vs. H para un sistema de nanopartículas de hierro a temperaturas $T = 4,2$ K (triángulos), 77 K (círculos) y 200 K (cuadrados) [11]. A $T = 4,2$ K las partículas están bloqueadas y su comportamiento es ferromagnético, como lo evidencian la coercitividad y la remanencia magnética distintas de cero. Cuando se grafica M vs. H/T (Figura 2.4 (b)), las curvas de 77 y 200 K se superponen, indicando un comportamiento superparamagnético y que la temperatura de bloqueo se encuentra entre 4,2 y 77 K.

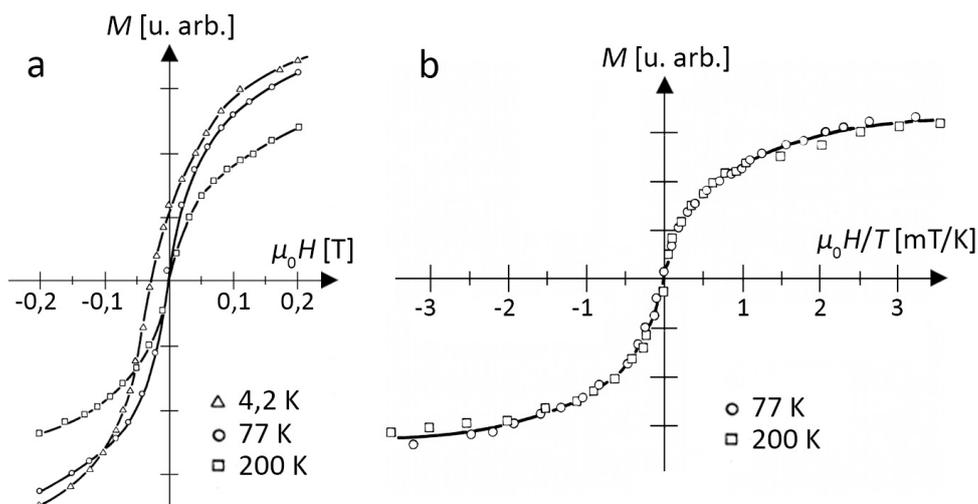


Figura 2.4. (a) Curvas de histéresis M vs. $\mu_0 H$ para un sistema de nanopartículas de hierro a temperaturas $T = 4,2$ K (triángulos), 77 K (círculos) y 200 K (cuadrados). (b) Las mismas curvas de 77 y 200 K pero en función de $\mu_0 H/T$ en vez $\mu_0 H$, indicando un comportamiento superparamagnético. Figura adaptada de [11].

2.2. Cristalografía

Los materiales sólidos pueden adoptar diferentes estructuras cristalinas según sus características intrínsecas, la temperatura (y presión) y las condiciones de síntesis y posteriores tratamientos. La principal herramienta que utilizaremos para determinar estas configuraciones atómicas y sus propiedades será la difracción de rayos X (DRX).

La **Figura 2.5** muestra un esquema de DRX en un sólido cristalino, con un ángulo de irradiación θ y una longitud de onda incidente (y también reflejada) λ . La distancia entre planos cristalinos es d y la diferencia de caminos ópticos: $2d \sin(\theta)$. Habrá interferencia constructiva cuando esta magnitud sea un múltiplo entero n de la longitud de onda, aunque en general sólo interesa el primer orden ($n = 1$). A esta identidad se la conoce como ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (2.9)$$

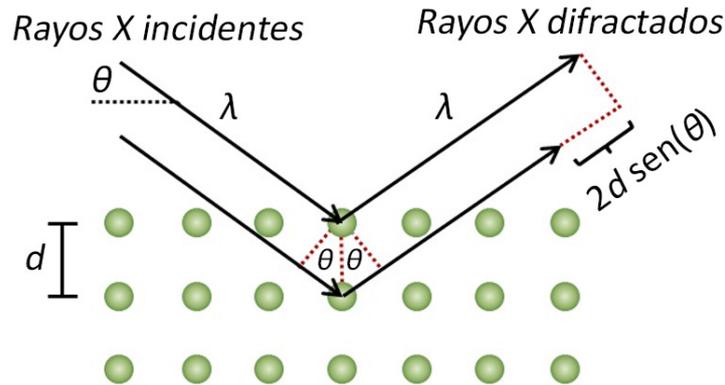


Figura 2.5. Esquema de difracción para un sólido cristalino irradiado con rayos X, de longitud de onda λ , con una inclinación θ .

Según la distribución cristalina de los átomos, las familias de planos cristalinos (hkl) según los índices de Miller [85] tendrán distancias d_{hkl} , que se relacionan con los parámetros de red a , b y c asociados a h , k y l , respectivamente. Para una red cúbica [86] se cumple la siguiente relación:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (2.10)$$

donde $a = b = c$ es la constante de red. Para una red hexagonal se tiene [86]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2.11)$$

con $a = b$ las constantes de red del plano basal y c la del eje longitudinal.

Si bien la **Ec. 2.9** determina los ángulos θ en donde se debe observar la condición de difracción, las estructuras cristalinas pueden tener restricciones adicionales. Por ejemplo, en la red cúbica centrada en las caras *fcc* (*face-centered-cube*) sólo tendrán interferencia constructiva las familias de planos (hkl) en las cuales h , k y l sean todos pares o todos impares [85]. Además, la intensidad relativa entre estos picos determina si hay alguna textura cristalográfica $T(hkl)$ en la dirección (hkl) , es decir una dirección preferencial del crecimiento de los cristales. Comparando los resultados de la medición de rayos X con un patrón de un polvo cristalino (con orientaciones completamente aleatorias), se obtiene la relación [31]:

$$T(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{N} \sum_{(hkl)} I(hkl)/I_0(hkl)}, \quad (2.12)$$

donde $I(hkl)$ e $I(hkl)_0$ representan las intensidades de los picos –asociados a la familia de planos (hkl) – en la muestra y el patrón, respectivamente, y N es el número de reflexiones involucradas en el análisis. Para una familia de planos (hkl) , un valor de $T(hkl) = 1$ indica que la contribución es la esperada en el caso de una muestra policristalina. Si el material no presenta ninguna dirección preferencial de crecimiento, entonces $T(hkl) = 1$ para todo (hkl) . Si $T(hkl) > 1$ entonces hay una textura cristalográfica en la dirección (hkl) . Los valores de T están contenidos en el intervalo $[0, N]$; mientras más cercano a N es el valor de la textura, mayor es la contribución de la familia de planos (hkl) a la condición de difracción. Por último, $T(hkl) < 1$ significa una deficiencia de planos cristalinos en la dirección (hkl) con respecto al patrón.

Los tamaños de los cristalitas d_{Sch} en la muestra (las regiones en donde la dirección de crecimiento es uniforme) pueden estimarse a través la fórmula de Scherrer [87], analizando los diferentes picos de difracción:

$$d_{Sch} = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta}, \tag{2.13}$$

donde B es el ancho del pico a media altura menos el ancho instrumental y θ es el ángulo donde ocurre la interferencia constructiva.

Por último, usando la ecuación Ec. 2.9 y los ángulos θ obtenidos experimentalmente es posible conocer las distancias d y las constantes de red (por ejemplo, a través de las Ecs. 2.10 o 2.11, según corresponda).

En el caso de una aleación binaria A_xB_{1-x} , con x la fracción atómica, la ley de Vegard permite obtener la constante de red a según una relación lineal:

$$a[A_xB_{1-x}] = x a[A] + (1 - x) a[B], \tag{2.14}$$

donde $a[M]$ es la constante de red del material (puro o aleado) $M = A, B, A_xB_{1-x}$.

2.3. Transporte electrónico por una interfaz metal-semiconductor

Cuando un metal se pone en contacto con un semiconductor, en su interfaz se genera una “barrera (o diodo) de Schottky”, cuyo símbolo en un circuito eléctrico se representa como en la Figura 2.6. Esta barrera rectifica la corriente I , es decir que si se genera una diferencia de voltaje o potencial V entre el metal y el semiconductor, hay una polaridad privilegiada para la cual la corriente puede fluir superado cierto valor umbral del potencial. En la polaridad inversa, el sistema se vuelve mucho más resistente al paso de corriente.

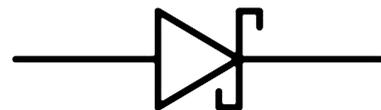


Figura 2.6. Símbolo para un diodo de Schottky en un circuito eléctrico.

El diagrama típico de corriente-voltaje $I - V$ en este elemento de circuito es el que se muestra en la [Figura 2.7](#). Cuando el potencial es positivo la corriente fluye a partir de un valor relativamente bajo (típicamente $\sim 0,3$ V), y a esta condición se la denomina “Voltaje directo” (*forward bias*). Si el voltaje es negativo se lo llama “Voltaje inverso” (*reverse bias*) y el valor de corte V_R , para el cual ocurre la “ruptura del diodo” y la corriente comienza a circular con valores apreciables, es relativamente alto (pueden ser decenas de voltios).

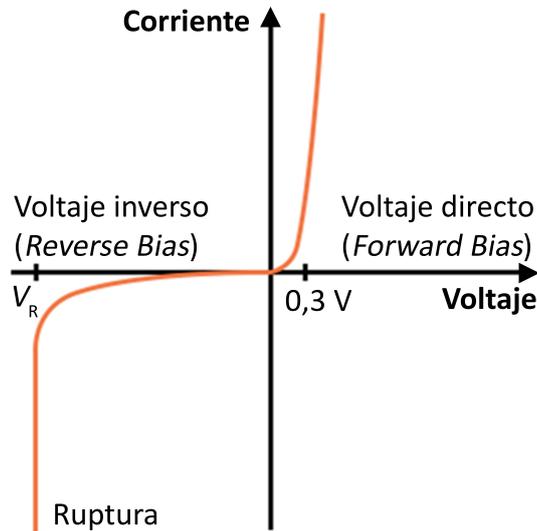


Figura 2.7. Diagrama de una curva $I - V$ para un diodo Schottky.

La causa de esta rectificación de la corriente se origina en la estructura de bandas y la densidad de estados electrónicos de los materiales. La [Figura 2.8 \(a\)](#) muestra el diagrama de energías para la unión metal-semiconductor (en particular uno tipo n, con su energía de Fermi más próxima a la banda de conducción) en equilibrio, sin voltaje aplicado [88, 89]. La energía de Fermi E_F es constante a lo largo de todo el sistema, pero no ocurre lo mismo con las energías del vacío E_0 , de la banda de conducción E_C y de valencia E_V , estas últimas dos sólo presentes en el semiconductor. Las curvaturas que se originan cerca de la interfaz se deben a que en la zona de agotamiento (*depletion zone*) x_D hay una acumulación de cargas, producto de una transferencia de electrones y huecos para equilibrar las energías de Fermi entre los dos materiales. La barrera de Schottky Φ_B está definida como la diferencia entre el valor máximo de la banda de conducción (en la interfaz) y la energía de Fermi. El potencial de construcción (*built-in potential*) V_{bi} es la diferencia entre el valor máximo de la banda de conducción y su valor estable (lejos de la interfaz).

En el estado de equilibrio no hay una corriente neta de portadores de carga debido a las barreras Φ_B y V_{bi} . Al aplicar una diferencia de potencial V con el polo positivo en el metal, como se muestra en la [Figura 2.8 \(b\)](#), la energía de Fermi deja de ser constante en el sistema y aparece un escalón entre la energía de Fermi del metal E_{F-M} y del semiconductor E_{F-SC} . La diferencia entre ellas (por electrón) es eV , con e la carga elemental del electrón, y es superior en el semiconductor. La magnitud de la barrera de Schottky no cambia, pero las curvaturas de las bandas disminuyen, de manera que los electrones de la banda de conducción pueden

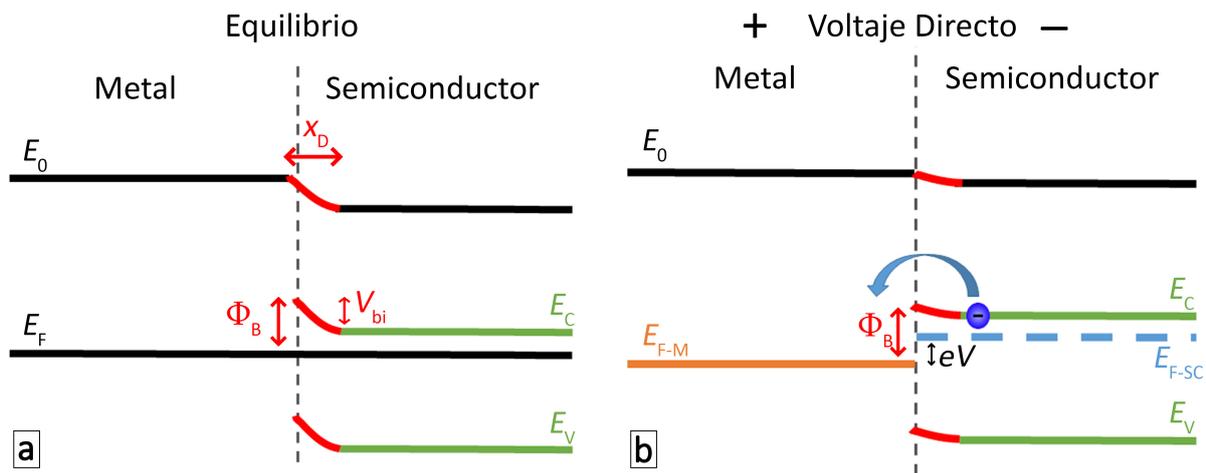


Figura 2.8. (a) Diagrama de energías en equilibrio para una unión metal-semiconductor, en particular uno tipo n. La energía de Fermi es constante en todo el sistema. (b) Aplicación de una diferencia de potencial entre el metal (polo positivo) y el semiconductor (polo negativo). Las energías de Fermi y las curvaturas de las bandas se modifican. Los electrones de la banda de conducción pueden transmitirse al metal por emisión termo-iónica.

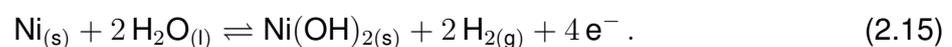
superar la pequeña barrera de energía gracias a la energía térmica ($k_B T$) y buscar el polo positivo. Esta clase de emisión se llama “termo-iónica” [88, 89].

Cuando la polaridad del potencial se aplica en sentido inverso, la diferencia de energías entre E_{F-M} y E_{F-SC} es $-eV$ y las curvaturas de las bandas se hacen más pronunciadas, de manera que no hay una corriente apreciable en el circuito.

2.4. Electroquímica

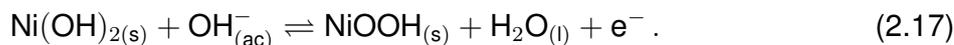
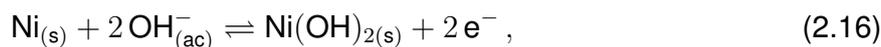
Un sensor electroquímico puede detectar de manera indirecta la presencia y cantidad de una sustancia determinada. Para ese fin es muy importante la calibración del dispositivo y la repetitividad de los resultados. En el caso del níquel, este material puede actuar como agente intermedio para reaccionar con el etanol y emitir una señal eléctrica que sea proporcional a la cantidad de reactivo.

Sin embargo, el Ni en su estado puro no tiene propiedades electro-catalíticas con el etanol, pero sí su oxihidróxido NiOOH. En un medio acuoso, una serie de reacciones espontáneas y electroquímicas posibilitan su formación y la posterior combinación con el etanol. En primer lugar, el Ni puede convertirse espontáneamente en hidróxido de Ni(II) $Ni(OH)_2$ sobre la superficie del material [90, 91]:

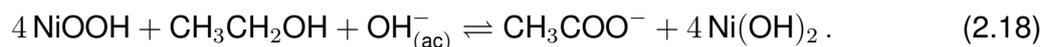


Cuando se aplica un potencial electroquímico, también se obtienen aniones OH^- y al

combinarse estos con el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se forma NiOOH [92]:



Finalmente, el NiOOH es el agente electro-catalítico que reacciona con el etanol, oxidándolo (de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ a CH_3COO^-) [93]:



En un experimento electroquímico, el conjunto del electrodo de trabajo, el electrodo auxiliar o contra-electrodo y el electrolito que contiene etanol constituyen un sistema que puede ser modelado como un circuito eléctrico, como muestra la [Figura 2.9](#) [94]. En este modelo $R_e(R_{tc}C_{dc})$ ocurren varios procesos a la vez. Por un lado, los iones en el electrolito deben via-

jar desde un electrodo hacia el otro, lo que se representa con una resistencia R_e . Por otra parte, al comienzo del experimento, cuando se establece la polaridad entre los electrodos, se acumulan cargas alrededor del electrodo de trabajo, lo que se conoce como “doble capa eléctrica” y se asocia con una capacidad C_{dc} . Por último, la resistencia a la transferencia de carga a través del electrodo de trabajo se simboliza con R_{tc} , y esta corriente es la que da cuenta de la reacción entre las moléculas de etanol del electrolito y las de Ni en la superficie del electrodo.

Si se quiere fabricar y calibrar un electrodo de Ni para generar estas reacciones y detectar cuál es el contenido de etanol en la sustancia a analizar, se pueden realizar diferentes caracterizaciones, como la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) o la Espectroscopía de Capacitancia Electroquímica (ECS, de igual manera). El primer tipo de medición (EIS) utiliza un potencial aplicado constante y una corriente alterna originada en una pequeña perturbación del potencial para medir la impedancia Z del sistema a distintas frecuencias f . Es posible obtener los valores de los parámetros R_e , C_{dc} y R_{tc} al estudiar el comportamiento de la parte real y la parte imaginaria de Z y modelarlas según el circuito eléctrico $R_e(R_{tc}C_{dc})$ planteado [95].

Los resultados que se obtienen en la medición EIS, en la que cada frecuencia corresponde a una impedancia Z y un punto en el gráfico, se presentan en un diagrama de Nyquist, que compara la parte compleja negativa de la impedancia Z con su parte real. Los ejes coordenados deben estar en la misma escala para facilitar la identificación visual. Si la muestra se comporta idealmente de acuerdo al modelo $R_e(R_{tc}C_{dc})$, entonces una medición ideal luce como el semicírculo de la [Figura 2.10](#). El menor valor de $\text{Re}(Z)$ (que coincide con $-\text{Im}(Z) = 0$) corresponde a R_e , mientras que el mayor valor de $\text{Re}(Z)$ ($-\text{Im}(Z) = 0$) representa a la suma

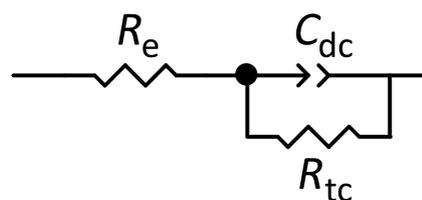


Figura 2.9. Modelo de circuito eléctrico $R_e(R_{tc}C_{dc})$.

$R_e + R_{tc}$. El punto medio del semicírculo, medido a la frecuencia f_c y en donde $-\text{Im}(Z)$ es máximo, está relacionado con la capacidad de la doble capa según $C_{dc} = 1/2\pi f_c$. En los circuitos reales el semicírculo no suele completarse sino que se superpone con alguna otra curva, producto de una reacción química no-ideal. En esos casos se lo debe proyectar a partir de los datos iniciales para obtener todos los valores de los parámetros del circuito.

Por último, la ECS sigue un procedimiento similar a la EIS, pero trabaja a frecuencias más bajas para aproximar la respuesta del circuito por un valor puramente capacitivo (según el circuito $R_e(R_{tc}C_{dc})$ planteado) [96]. De esta manera, se transforma la parte imaginaria de la impedancia en una capacitancia compleja $\text{Im}(C) = 1/j\omega \text{Im}(Z)$, donde j es la unidad imaginaria. Lo que finalmente se obtiene es la capacidad C del sistema.

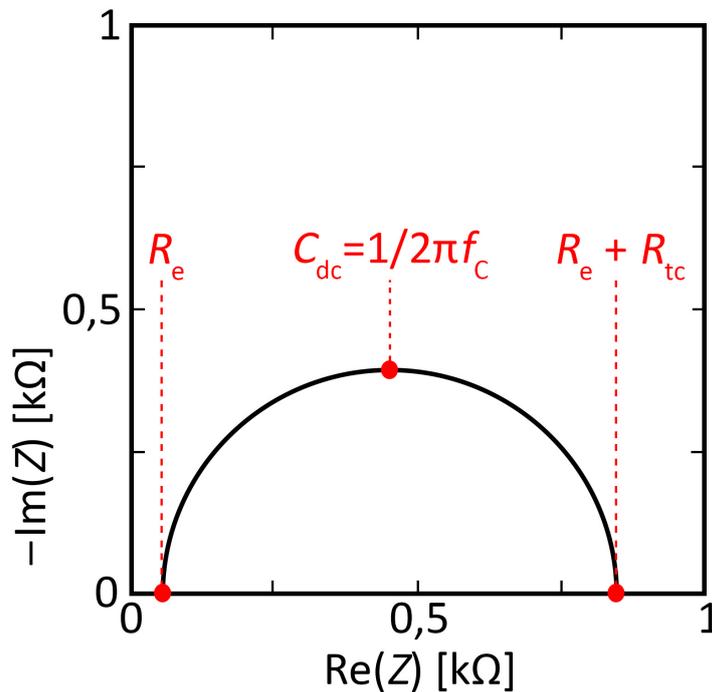


Figura 2.10. Diagrama de Nyquist ideal para el circuito eléctrico $R_e(R_{tc}C_{dc})$. Los puntos identificados en el semicírculo permiten calcular los valores de R_e , R_{tc} y C_{dc} .

Perfeccionamiento de la técnica de síntesis

3.1. Anodizado en dos pasos

La producción de moldes de óxido de aluminio anodizado (AAO, por sus siglas en inglés) es una etapa clave para la síntesis de nanohilos por electrodeposición. Las características geométricas de estas membranas o plantillas, como el diámetro y la distancia entre poros vecinos, son las que heredará el arreglo de nanohilos. El procedimiento empleado para su fabricación es el anodizado en dos pasos, que consiste en oxidar una placa de aluminio bajo condiciones específicas para generar una membrana porosa de alúmina (Al_2O_3) autoensamblada, que en la condición de mínima energía forma un arreglo ordenado hexagonal de poros con diámetros nanométricos.

Los detalles de los procesos químicos involucrados en el anodizado pueden encontrarse en varias referencias [97–99]. En esta sección se presentan los lineamientos generales de la técnica y la disposición experimental. En la [Figura 3.1](#) se muestra un esquema de las distintas etapas del procedimiento, detalladas a continuación.

La materia prima es una lámina de aluminio de alta pureza: un valor superior al 99,99 % garantiza una buena calidad de membrana. Hemos probado utilizar aluminio comercial común, de pureza $\approx 98\%$, y la elevada cantidad de impurezas impide alcanzar una estructura ordenada de poros. Además, los poros generados no son perfectamente cilíndricos y se cruzan entre sí. Para acondicionar el metal para un anodizado óptimo, en primer lugar se lo pule electroquímicamente. Luego se realiza un primer anodizado a temperatura controlada, en el cual se genera un patrón ordenado de poros en la interfaz aluminio-alúmina, pero con un crecimiento desordenado a lo largo de la capa de óxido. Por lo tanto, se debe *decarpar* el aluminio, es decir remover la capa de alúmina formada. Con esta etapa no se vuelve a la situación inicial ya que el patrón de crecimiento queda impreso en el aluminio. Un segundo anodizado en condiciones similares al primero es más eficiente energéticamente y consigue una distribución ordenada y hexagonal de poros, que crecen a partir de la “huella” dejada por el primer anodizado.

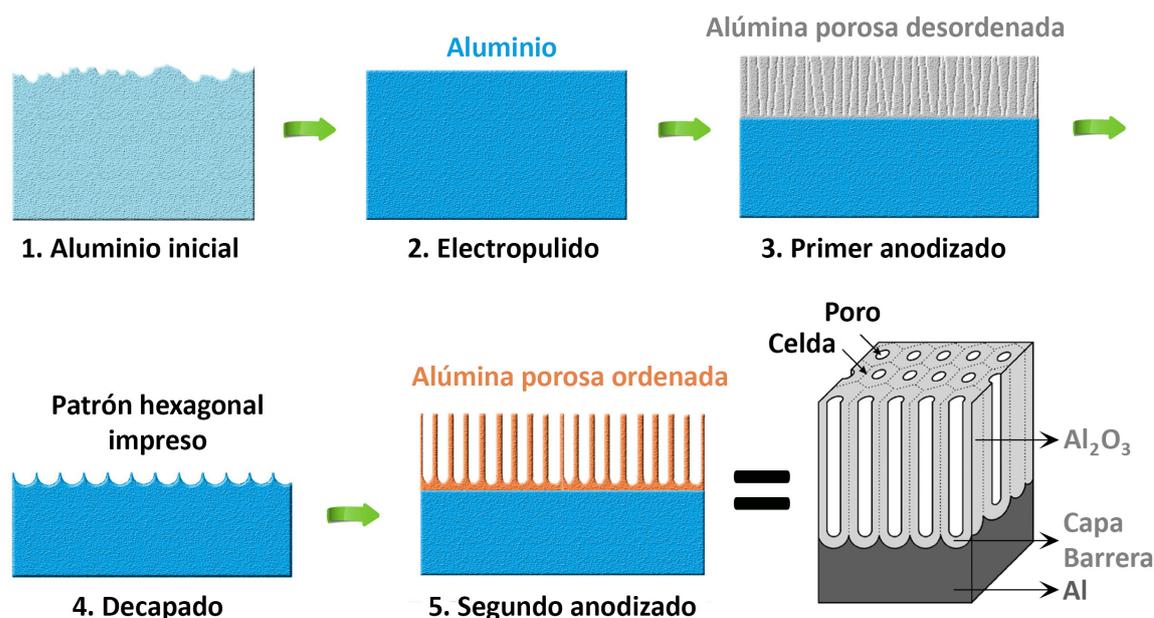


Figura 3.1. Proceso de fabricación de una membrana de alúmina porosa. La imagen final en perspectiva fue adaptada de [99].

Como base de partida, empleamos las técnicas de fabricación, condiciones y dispositivos experimentales utilizados en mi trabajo final de grado [77], y los mejoramos según los resultados obtenidos. Un aporte muy importante en el perfeccionamiento de la técnica para fabricar los moldes de AAO provino como resultado de una estancia de investigación que realicé en 2018 en el Grupo de Nanomagnetismo y Procesos de Imanación (ICMM - Madrid) bajo la dirección del Dr. Manuel Vázquez, donde dominan este tipo de procedimientos desde hace años [100–103] y accedieron compartir su conocimiento con nuestro grupo en el marco de un convenio bilateral.

Realizamos la fabricación de los moldes de alúmina porosa con discos de 2 cm de diámetro y 0,2 mm de espesor, de aluminio Goodfellow™, pureza 99,997 %. Luego de limpiarlos, procedemos al pulido electroquímico, de a un disco por vez, en un dispositivo experimental como el que se muestra en la Figura 3.2 (a). En la imagen se observa un vaso de precipitado que contiene al disco de aluminio, detrás del cual se coloca un electrodo de grafito de alta densidad, por delante un termómetro para controlar la temperatura y a la derecha un agitador mecánico de teflón, todo inmerso en una solución de ácido perclórico. El disco está conectado al polo positivo de una fuente de tensión continua, y el electrodo de grafito al polo negativo. En la figura se aprecia cómo se está desprendiendo una película oscura del metal, después de lo cual la placa de aluminio queda pulida a espejo (Figura 3.2 (b)).

La temperatura durante el proceso de electropulido no debe sobrepasar los 50 °C. Para determinar si la tasa de calentamiento depende de la temperatura inicial del ácido, en el desarrollo de esta tesis realizamos un estudio sobre la efectividad del proceso a distintas temperaturas iniciales. La Figura 3.2 (c) muestra el valor promedio de la tasa de calentamiento por muestra (el procedimiento de electropulido completo dura de 2 a 4 minutos) en función de la temperatura inicial. En todos los experimentos los discos se pulieron exito-

samente, demostrando que la tasa de calentamiento no depende de la temperatura inicial, siempre y cuando la temperatura durante el proceso no sobrepase los 50 °C.

La siguiente etapa es el primer anodizado. El voltaje al cual se realiza este proceso determina el diámetro de los poros d_{poro} y la distancia entre centro y centro de poros vecinos en el arreglo hexagonal d_{cc} . Para tensiones aplicadas cercanas a 40 V es recomendable usar ácido oxálico entre 1 y 3 °C, lo que optimiza el orden de largo alcance de la estructura, y se obtiene $d_{\text{poro}} \approx 40$ nm y $d_{cc} \approx 110$ nm [99, 101]. Es posible obtener diámetros más pequeños, $d_{\text{poro}} \approx 20$ nm, aplicando 20 V y manteniendo las demás condiciones constantes, a expensas de conservar el orden hexagonal sólo a corto alcance [77]. Por otro lado, el tiempo del primer anodizado también contribuye a obtener orden hexagonal de largo alcance, que queda impreso en la base de aluminio. Sin embargo, no está muy claro cuál es el tiempo óptimo ya que hay reportados valores desde 2 hasta 24 horas [103–111], y en todos los casos se obtienen membranas de buena calidad.

En esta tesis diseñamos y construimos una nueva celda de anodizado, procurando maximizar la eficiencia térmica y el tiempo de producción. El diseño consiste en un cuerpo de teflón y una base de acero inoxidable, entre los cuales se pueden colocar 6 discos de aluminio a la vez, y como electrodo auxiliar utilizamos una grilla de titanio revestido en platino que se coloca encima de los discos. Para garantizar una temperatura de trabajo estable, el sistema completo opera dentro de un freezer con temperatura regulable. La Figura 3.3 muestra fotografías de la celda (a) vista desde arriba, (b) durante el proceso de anodizado y (c) un esquema de este sistema.

La etapa de decapado se lleva a cabo en la misma celda de anodizado, con una mezcla de ácidos crómico (0,1 M) y fosfórico (40 ml/l), la cual ataca a la alúmina y deja intacto al aluminio. El proceso se realiza a temperatura ambiente y dura al menos dos días.

El segundo anodizado se ejecuta bajo las mismas condiciones que el primero. El espesor de la membrana de alúmina e depende del tiempo de este proceso. La Figura 3.4 muestra cómo luce el disco después del doble anodizado, en la fotografía que corresponde a “Membrana Inicial”. La Tabla 3.1 detalla las especificaciones de todas las etapas y las características geométricas de las membranas.

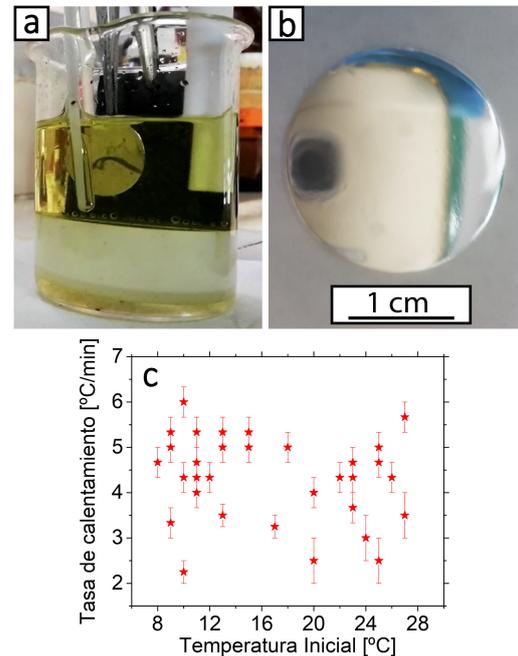


Figura 3.2. (a) Celda de electropulido. (b) Disco de aluminio plano pulido, con superficie espejada. (c) Estudio de los procesos de electropulido en función de la temperatura.

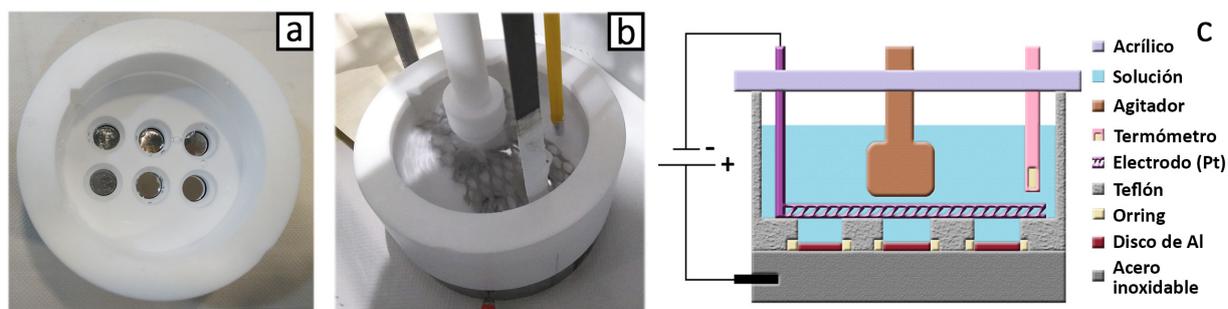


Figura 3.3. Fotografías de la celda de anodizado (a) vista desde arriba y (b) durante el proceso de anodizado. (c) Esquema de la celda, con capacidad para 6 discos y diseñada para operar dentro de un *freezer* con temperatura regulable.

Tabla 3.1. Especificaciones de los procesos de anodizado y características geométricas de las membranas obtenidas. Las opciones [A] y [B] se refieren a los procesos con voltajes de 40 y 20 V, respectivamente.

Proceso	Solución	Voltaje [V]	Tiempo	Temp. [°C]	d_{poro} [nm]	d_{cc} [nm]	e [μm]
Electropulido	1:3 v/v $\text{HClO}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	16	2-4 min	<50	-	-	-
1er Anodizado	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 0,3 M	40 [A]	4 h	1-3	-	-	-
Opción [A] o [B]		20 [B]	4 h	1-3	-	-	-
Decapado	CrO_3 0,1 M + H_3PO_4 40 ml/l	-	48 h	20	-	-	-
2do Anodizado	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 0,3 M	40 [A]	20 h	1-3	40(5)	110(10)	40(3)
Opción [A] o [B]		20 [B]	20 h	1-3	20(5)	70(10)	10(2)

Para poder sintetizar nanohilos por la técnica de electrodeposición usando una membrana de AAO como molde, es necesario que todos los poros estén conectados por una base conductora. Al finalizar el doble anodizado, entre el aluminio y los poros hay una capa de óxido de aluminio (aislante), denominada “capa barrera” (ver esquema final en [Figura 3.1](#)), cuyo espesor depende del voltaje de anodizado y para los casos de 20 y 40 V es de aproximadamente 20 y 40 nm, respectivamente. La región de alúmina intermedia entre el metal y los poros debilita tanto el campo eléctrico que hace inviable la electrodeposición. Existen dos soluciones para este problema: afinar la capa barrera [38, 104, 112] o eliminarla [106–109, 113]. En el primer caso, sólo es posible sintetizar nanohilos por electrodeposición con corriente alterna (AC), ya que los voltajes que utiliza esta técnica son relativamente grandes (del orden de 15 V) y el campo eléctrico generado en la base de aluminio es lo suficientemente intenso como para transmitirse a través de una capa barrera muy delgada. La misma técnica pero con corriente continua (DC) emplea valores bajos de potencial (del orden de

1 V) y en este caso se debe remover por completo la capa aislante.

Al principio de esta tesis sólo sintetizábamos nanohilos por el método de electrodeposición AC, luego de afinar la capa barrera –sumergiendo la membrana en ácido fosfórico por un tiempo controlado. En ese caso usábamos membranas con poros de diámetros pequeños (20 nm) y por lo tanto la capa barrera era más delgada. Sin embargo, los arreglos de nanohilos producidos resultaban poco reproducibles y el llenado de los poros no era completo. En consecuencia, desarrollamos las técnicas necesarias para eliminar completamente la capa barrera y preparar los moldes para la electrodeposición DC, esta vez trabajando sólo con las membranas más ordenadas ($d_{\text{poro}} = 40 \text{ nm}$). En primer lugar removemos el aluminio para poder acceder a la capa barrera, la eliminamos mediante un ataque químico y finalmente depositamos una película de material conductor para cerrar ese extremo del molde. La [Figura 3.4](#) muestra un esquema de estas etapas (panel inferior) acompañadas de sus correspondientes fotografías (panel superior).

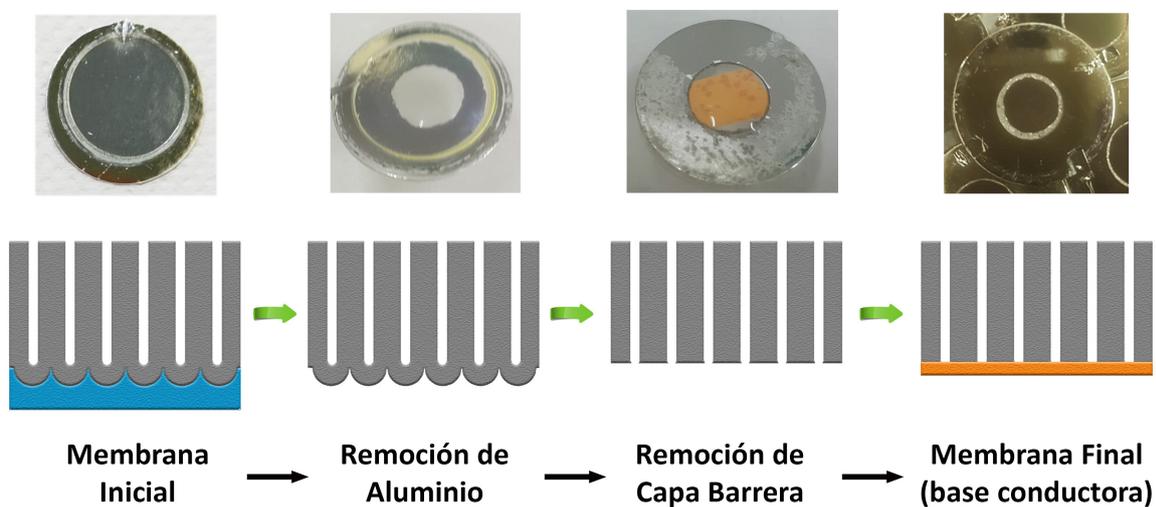


Figura 3.4. Proceso de remoción de la capa barrera, desde una membrana anodizada hasta un molde preparado para la electrodeposición por corriente continua.

El proceso de remoción de aluminio se realiza en una celda de teflón, que rellenamos con una solución de cloruro de cobre y ácido clorhídrico CuCl_2 0,1 M + HCl 250 ml/l, la cual disuelve el aluminio y deja la alúmina intacta. Luego la membrana es sumergida en ácido fosfórico H_3PO_4 5 % v/v a $32 \text{ }^\circ\text{C}$, atacando a la vez la capa de alúmina y las paredes de los poros, lo cual agranda levemente los diámetros. Esta inmersión dura 45 minutos, luego de la cual la capa barrera está muy próxima a ser eliminada totalmente, y es conveniente realizar la última etapa de manera más controlada. Para eso, lavamos la muestra y la colocamos con la capa barrera hacia arriba sobre una cinta para medir pH, inicialmente amarilla, la cual cambia a color rojo en contacto con el ácido fosfórico. Colocamos unas gotas de esta sustancia a temperatura ambiente sobre la membrana para remover la capa barrera remanente. Cuando la cinta pH cambia de color significa que el ácido puede atravesar los poros de punta a punta, indicando que el proceso ha concluido. Como consecuencia de este procedimiento los diámetros de los poros son ensanchados de 40 a 60 nm aproximadamente. A continuación,

metalizamos la membrana del lado en el que estaba la capa barrera (el que acabamos de abrir) por *sputtering*, con una capa de Au o Cu de 100 a 200 nm de espesor.

La [Figura 3.5](#) muestra vistas superiores –tomadas por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés)– de las membranas de alúmina porosa listas para la electrodeposición, en los casos de anodizado a (a) 20 V y (b) 40 V. Puede apreciarse que el orden de largo alcance es muy superior en la segunda membrana. Además, se incluye la imagen de (c) una membrana comercial Anodisc™ con $d_{\text{poro}} \approx 200$ nm, con muchos defectos y orden de corto alcance. Si bien hay autores que utilizan este último tipo de molde para la electrodeposición de nanohilos [19, 30, 31], la calidad es inferior y en nuestro caso sólo utilizamos membranas comerciales cuando necesitamos sintetizar nanohilos con diámetros mayores a 100 nm. La imagen (d) corresponde a una vista lateral de la membrana mostrada en (b), donde pueden apreciarse los canales porosos.

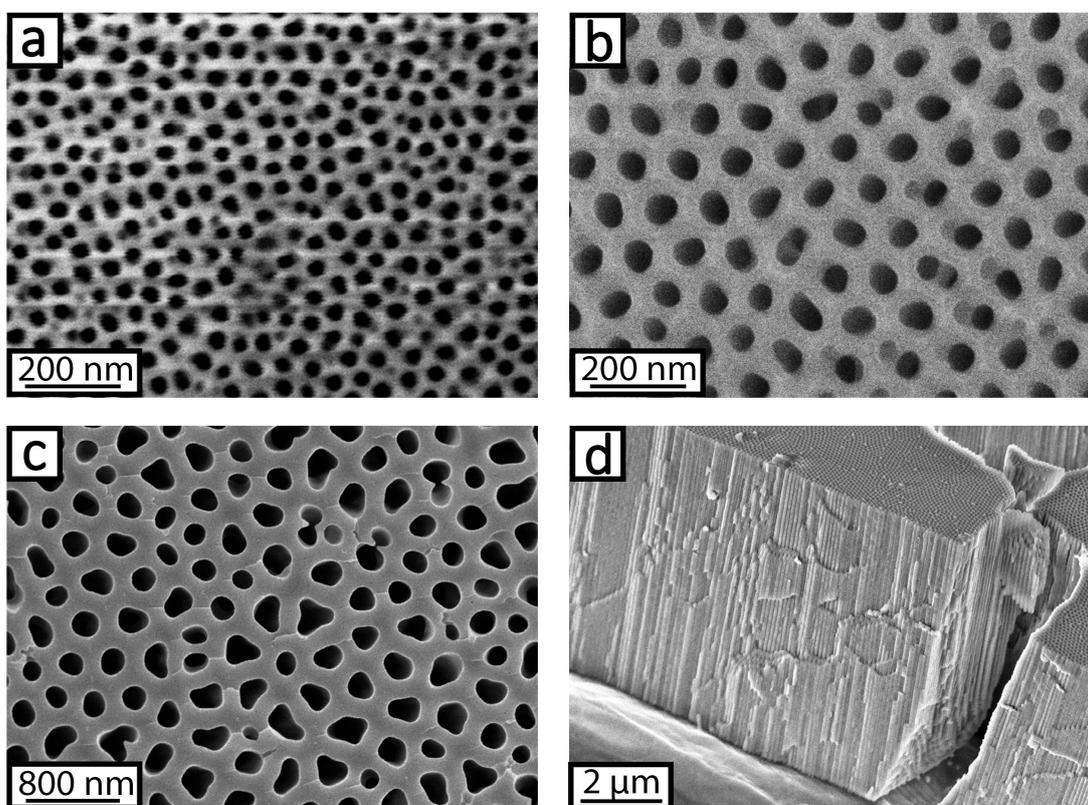


Figura 3.5. Imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido. Vistas superiores de membranas de alúmina porosa preparadas en el laboratorio con diámetro de poro de aproximadamente (a) 30 nm y (b) 60 nm, y (c) una comercial con diámetros cercanos a 200 nm. (d) Vista lateral de la membrana porosa mostrada en (b).

Por último, la porosidad P de estas membranas de AAO, definida como el volumen ocupado por los poros sobre el volumen total, puede obtenerse analíticamente aproximando al arreglo de poros por una red hexagonal y usando la relación [114]:

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{d_{\text{poro}}}{d_{\text{cc}}} \right)^2. \quad (3.1)$$

posea iones de dos o más elementos distintos, el valor de V_{ED} determinará la composición química de los nanohilos resultantes. En el proceso por corriente alterna, V_{ED} es reemplazado por un voltaje eficaz V_{rms} y también se agrega el parámetro de la frecuencia f .

Por último, el tiempo que dura la electrodeposición (tanto DC como AC) determina la longitud de los nanohilos.

3.3. Disolución de la membrana de alúmina

Para muchas aplicaciones y mediciones magnéticas, los nanohilos son conservados en el molde de AAO, ya que de esta manera se mantiene el orden hexagonal del sistema, mientras que la señal magnética de la alúmina (diamagnética) es despreciable –o bien claramente distinguible– frente a la de los nanohilos ferromagnéticos. Hay otras aplicaciones, sin embargo, que requieren exponer los nanohilos o utilizarlos individuales. En este caso es necesario disolver la membrana de alúmina (sin dañar los hilos).

Para este fin, el primer paso es eliminar la capa conductora depositada por *sputtering*. Anteriormente utilizábamos agua regia, una mezcla de ácidos nítrico y clorhídrico muy concentrados que corroe prácticamente a todos los metales [115]. Este método tiene la clara desventaja de que los nanohilos corren el riesgo de ser disueltos, por lo que implementamos una técnica más efectiva, siguiendo la metodología que aprendí durante mi estancia en Madrid. Esta consiste en disolver la capa de Au con una solución de KI 10 % p/p + I_2 2,5 % p/p, la cual no ataca a los demás metales que usamos esta tesis.



Figura 3.7. Proceso de remoción de la membrana de alúmina. La elipse negra resalta los nanohilos que están aglomerados al fondo del eppendorf, bajo el efecto de un imán.

Para disolver la membrana de alúmina porosa empleamos una solución de ácidos crómico y fosfórico, la misma que en el proceso de decapado, aunque diluida con agua ultrapura (75 % ácido, 25 % agua, en volumen). El protocolo consiste en sumergir un pequeño fragmento de muestra dentro de un eppendorf. Allí lo dejamos reposar durante al menos una semana y luego lo enjuagamos, primero con agua ultrapura 10 veces y luego con alcohol etílico 3 veces. Para poder realizar estos lavados sin perder nanohilos, colocamos el eppendorf en una plataforma que en la base tiene un imán de neodimio, cuya intensidad garantiza que los hilos magnéticos quedan sujetos en el fondo del recipiente. La [Figura 3.7](#) muestra esta parte del proceso, en el momento previo a enjuagar el eppendorf por primera vez.

Parte 2:
Nanohilos de Ni puro

Anisotropías magnéticas en función de la temperatura en arreglos de nanohilos de Ni

4.1. Introducción

Quando comenzamos la investigación sobre las propiedades de distintos arreglos de nanohilos de Ni sintetizados en membranas de alúmina porosa (AAO), encontramos que estos sistemas habían sido extensamente estudiados pero aún no se había desarrollado un análisis detallado de las propiedades magnéticas en función de la temperatura. Para un rango de temperaturas entre 5 y 300 K, hay reportes en los que se informa que la coercitividad de distintos sistemas de Ni puro se reduce monótonamente a medida que aumenta la temperatura: en cuerpos masivos multi-dominios [116], películas [117], nanopartículas mono-dominio [118] y en arreglos de nanohilos crecidos en moldes de AAO [31, 119]. En el último caso hay distinciones, pues hay arreglos de nanohilos delgados –con diámetros menores a 30 nm– estudiados en ausencia del sustrato de aluminio [119], mientras que otros corresponden a hilos más gruesos –diámetros de 100 nm– investigados en presencia de tal sustrato [31]. Sin embargo, hay estudios de arreglos de nanohilos ferromagnéticos contenidos en moldes de alúmina porosa con diámetros desde 30 hasta 150 nm en los que las propiedades magnéticas como la coercitividad o la magnetización de saturación aumentan con la temperatura [120–123].

Esta variedad de resultados deja abiertos muchos interrogantes sobre los mecanismos de magnetización en función de la temperatura. Los parámetros de estudio son tan numerosos –el diámetro de los hilos, el largo, la porosidad del molde, el tipo de sustrato, entre otros– y variados entre las distintas investigaciones, que es difícil identificar un factor en común que permita encontrar una explicación satisfactoria. La propuesta que surgió para esta tesis fue preparar un conjunto de arreglos de nanohilos de Ni puro que mantuviera constante alguna cualidad –en este caso la porosidad del molde y una relación de aspecto (largo/diámetro) elevada para los hilos–, estudiar las propiedades magnéticas en función de la temperatura y focalizarnos en el análisis de las anisotropías magnéticas que dan origen a los comporta-

mientos observados.

Estudiamos la coercitividad en función de la temperatura en el rango entre 5 y 300 K en tres sistemas diferentes. Para obtener distintas condiciones de rugosidad en la superficie de los hilos e investigar la anisotropía magneto-elástica y los modos de reversión de la magnetización, utilizamos los métodos de electrodeposición AC y DC con membranas de AAO de distinto diámetro (aproximadamente 30, 65 y 200 nm). Para interpretar las propiedades magnéticas usamos modelos micromagnéticos y de constantes de anisotropía, y propusimos un método para determinar una constante de anisotropía efectiva en base a los resultados experimentales, respaldado por cálculos analíticos. Concluimos que las irregularidades en la superficie y la rugosidad juegan un rol muy importante a la hora de determinar los mecanismos de reversión de la magnetización y el valor máximo de la coercitividad en función de la temperatura.

El artículo relacionado con esta investigación, *Temperature dependence of the effective anisotropy in Ni nanowire arrays*, fue publicado en 2018 en la revista *Current Applied Physics* [27].

4.2. Síntesis de los arreglos de nanohilos

Para sintetizar los arreglos de nanohilos de diámetros menores a 100 nm, utilizamos los moldes de AAO según la técnica de anodizado en dos pasos, con las opciones de 20 y 40 V (como se describe en el [Capítulo 3 - Sección 3.1](#)). Para la membrana de 20 V realizamos un afinamiento de la capa barrera, consiguiendo un diámetro final de los poros $d_{\text{poro}} \approx 30$ nm, y conservamos el sustrato de aluminio como elemento conductor para la electrodeposición. Para el molde de 40 V seguimos el protocolo común y eliminamos la capa de óxido, obteniendo $d_{\text{poro}} \approx 65$ nm. Finalmente, para sintetizar un arreglo de nanohilos con diámetro elevado, empleamos una membrana comercial AnodiscTM, con $d_{\text{poro}} \approx 200$ nm. Todos los moldes se corresponden con los descritos en la [Figura 3.5](#).

Las porosidades P de cada membrana pueden ser calculadas según la [Ec. 3.1](#), y en las tres muestras se obtienen valores cercanos al 35 %.

Realizamos todas las electrodeposiciones a temperatura ambiente y con electrolitos similares: (sulfato de níquel) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 60 g/l + H_3BO_3 40 g/l o bien (sulfamato de níquel) $\text{Ni}(\text{H}_2\text{NSO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 515 g/l + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20 g/l + H_3BO_3 20 g/l, con pH 3-4 en ambos casos.

Para los hilos de menor diámetro ejecutamos la técnica de electrodeposición por corriente alterna, con un potencial eficaz $V_{\text{rms}} = 16$ V, frecuencia $f = 200$ Hz y duración $t = 1,5$ min. Para los otros dos sistemas usamos el modo de corriente continua con un potencial $V = -1,2$ V. Denominamos a las muestras de acuerdo a su técnica de síntesis y el diámetro promedio de los hilos. Por ejemplo, AC33 corresponde al arreglo de nanohilos sintetizado con la modalidad AC y con diámetro de 33 nm. La [Tabla 4.1](#) muestra las condiciones de síntesis.

Tabla 4.1. Condiciones de electrodeposición por AC o DC en membranas de alúmina porosa (elaboración propia u origen comercial) para arreglos de nanohilos de Ni.

Muestra	Molde	d_{poro} [nm]	Electrolito	Técnica	V [V]	f [Hz]	t [min]
AC33	Propio	33(3)	Sulfato de níquel	AC	16,0(1)	200	1,5
DC65	Propio	65(5)	Sulfato de níquel	DC	-1,20(1)	-	15
DC200	Comercial	200(40)	Sulfamato de níquel	DC	-1,20(1)	-	10

4.3. Morfología y microestructura

Estudiamos la morfología y la composición de los arreglos de nanohilos con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM, por sus siglas en inglés, o simplemente SEM) ZEISS Sigma™, equipado con un espectrómetro de dispersión de energía (EDS) Oxford™. La [Figura 4.1](#) presenta imágenes representativas de cada muestra. En el caso de AC33 y debido a los pequeños diámetros de los nanohilos, separamos un pequeño fragmento de muestra y liberamos los hilos para observarlos individualmente.

Según puede verse en las imágenes SEM, todos los nanohilos poseen forma aproximadamente cilíndrica con una elevada relación de aspecto, aunque la superficie es distinta en cada muestra. Los hilos de DC200 son relativamente regulares, con su superficie lisa y algunas bifurcaciones. Al contrario, la muestra AC33 exhibe una morfología ramificada, con numerosas ramas laterales y una superficie muy rugosa. El arreglo DC65 representa una condición intermedia. La razón de esta diferencia tan notable en los crecimientos puede tener su origen en la forma del molde de cada muestra y también en las condiciones de electrodeposición. Zeng *et al.* [123] observaron que en los moldes aparecen ramificaciones

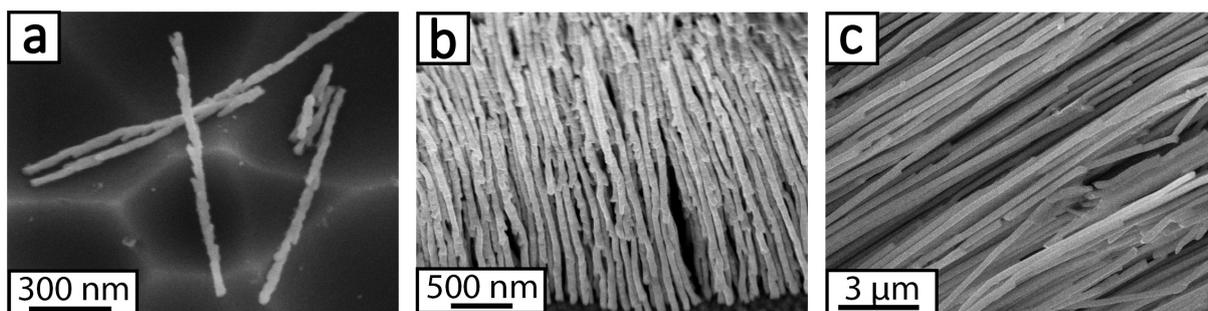


Figura 4.1. Imágenes SEM de arreglos de nanohilos correspondientes a las muestras (a) AC33, (b) DC65 y (c) DC200.

pronunciadas cuando se utilizan bajos voltajes en el proceso de anodizado, que sería el caso para la muestra AC33. La explicación, si bien los autores anticipan que no es clara debido a los complicados mecanismos involucrados en el crecimiento de la estructura porosa sobre el sustrato de aluminio, se basa en que las paredes de alúmina se vuelven más porosas en estas condiciones y generan pequeños canales secundarios en los poros principales (verticales).

A partir de varias imágenes SEM por muestra, determinamos los diámetros de los hilos d (que coinciden con los del molde que los contiene: $d = d_{\text{poro}}$), el largo L y la relación de aspecto $Ar = L/d$. La distancia interporos d_{cc} y la porosidad P son características heredadas de la membrana de alúmina porosa. La [Tabla 4.2](#) resume estos valores.

Tabla 4.2. Parámetros geométricos de los arreglos de nanohilos de Ni.

Muestra	d [nm]	d_{cc} [nm]	L [μm]	Ar	P [%]
AC33	33(3)	55(6)	1,5(2)	45(7)	33(9)
DC65	65(5)	104(7)	5(1)	80(20)	35(7)
DC200	200(40)	290(40)	10(1)	50(10)	40(10)

Para comprobar la pureza del material de los hilos, realizamos un análisis de composición y en todos los casos el estudio EDS indicó que los nanohilos están compuestos únicamente por Ni, si bien quedan algunas trazas de aluminio y oxígeno (alúmina) correspondientes a restos del molde de AAO. La [Figura 4.2](#) exhibe un mapa elemental del arreglo DC200, que es representativo de todas las muestras, acompañado del espectro correspondiente.

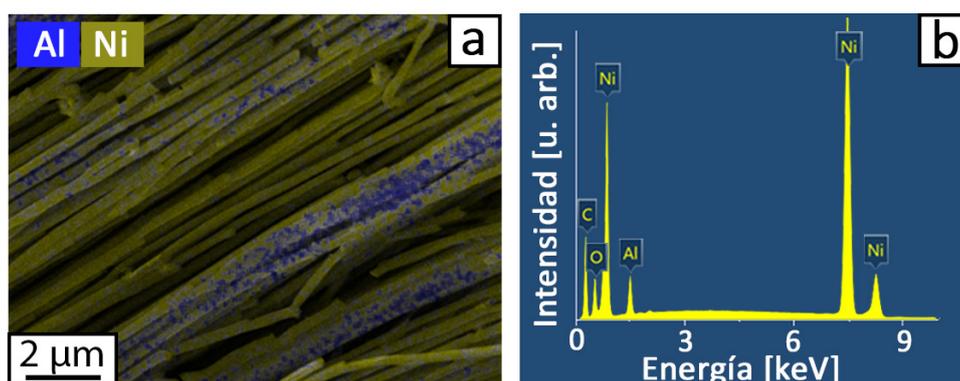


Figura 4.2. Análisis EDS de la muestra DC200: (a) mapa elemental y (b) espectro correspondiente.

Para estudiar la estructura cristalina de las muestras utilizamos un equipo de difracción de rayos X (DRX) Phillips PW 1800/10TM, con radiación Cu K_{α} ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$). La [Figura 4.3](#) presenta los difractogramas correspondientes a los arreglos de nanohilos AC33, DC65 y DC200. Identificamos una fase de Ni cúbica *fcc* (PDF #00-004-0850) en todos los casos –que coincide con lo que se observa en muchos sistemas de nanohilos de Ni similares

[46, 106, 124, 125]–, con picos indexados en los ángulos 2θ 44,91°; 52,05°; 76,57° y 93,24°. El fondo de los espectros corresponde a los sustratos de aluminio en la muestra AC33, de SiO_2/Si en DC65 y al molde de alúmina (estructura amorfa) en el arreglo DC200.

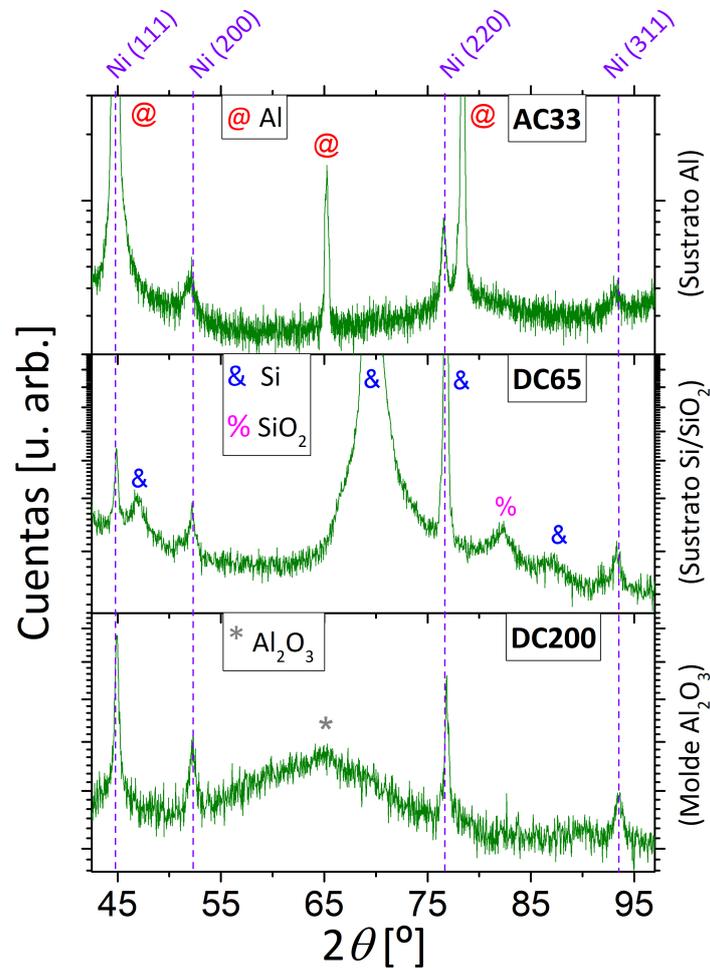


Figura 4.3. Difractogramas de rayos X de los arreglos de nanohilos AC33, DC65 y DC200. En todos los casos la única fase cristalina es Ni *fcc*. Hay contribuciones extra de fondo en cada muestra: sustratos de Al y SiO_2/SiO en AC33 y DC65, respectivamente, y molde de Al_2O_3 en DC200.

Es posible obtener una estimación del tamaño de cristalito d_{Sch} con la fórmula de Scherrer (Ec. 2.13), que resultan similares en todas las muestras: $d_{\text{Sch}} = 30(10)$ nm para DC65 y DC200, y $d_{\text{Sch}} = 20(10)$ nm para AC33. Esto indica que los hilos son policristalinos en todos los casos y que el mecanismo de cristalización del Ni no es sensible a la diferencia de diámetro entre 65 y 200 nm cuando se realiza la electrodeposición por DC.

También es posible extraer información de los difractogramas acerca de la textura cristalográfica (Ec. 2.12), la cual indica que en el arreglo de nanohilos DC200 hay una preferencia cristalográfica moderada en la dirección (220). Sin embargo, no es posible dar resultados concluyentes para las muestras AC33 y DC65, debido a la extensa superposición de los picos de Ni con los de Al y Si (sustratos).

4.4. Propiedades magnéticas

Las mediciones de los ciclos de histéresis magnética fueron realizadas sobre los arreglos de nanohilos contenidos en la membrana de alúmina, en un dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID, por sus siglas en inglés) en un rango de temperatura de 5 a 300 K, con un campo aplicado H de valor máximo 2 T, alcanzado la saturación magnética en todos los arreglos. Se utilizaron dos configuraciones geométricas para estudiar las propiedades magnéticas, como se esquematiza en la [Figura 4.4](#). En un caso, el campo H es paralelo al eje de los hilos (PA), mientras que en el otro es perpendicular (PE), es decir que yace sobre el plano del arreglo. Todas las direcciones acimutales sobre este plano son equivalentes, dada la simetría del sistema.

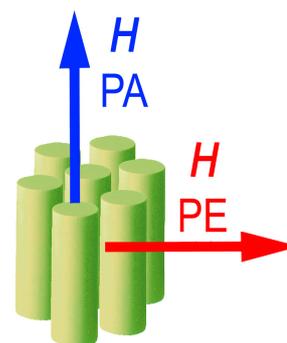


Figura 4.4. Esquema de configuraciones geométricas para medir los ciclos de histéresis magnética.

Los ciclos de histéresis a 300 K para los tres arreglos se presentan en la [Figura 4.5](#), en configuraciones PA (cuadrados vacíos) y PE (triángulos llenos) luego de haber sustraído las contribuciones paramagnéticas de los sustratos y la diamagnética del molde, para mostrar únicamente los ciclos ferromagnéticos correspondientes a los arreglos de nanohilos de Ni.

La diferencia entre los comportamientos PA y PE indica la importancia de la anisotropía magnética en cada caso: el arreglo DC200 es magnéticamente blando y los ciclos PA y PE son muy parecidos, lo que implica una anisotropía muy baja. Para las muestras AC33 y DC65 las mediciones PA son más cuadradas que las PE, lo que revela que la magnetización en estos arreglos y a esta temperatura (ambiente) prefiere orientarse a lo largo del eje de los nanohilos, poniendo de manifiesto una anisotropía longitudinal.

Los resultados de las mediciones en todo el rango de temperaturas ($T = 5, 20, 50, 100, 200$ y 300 K) están resumidos en la [Figura 4.6](#). Los gráficos muestran la evolución en función de la temperatura de (a) los valores de coercitividad y (b) la magnetización de saturación M_S en comparación con su valor a 5 K, M_{S-5K} .

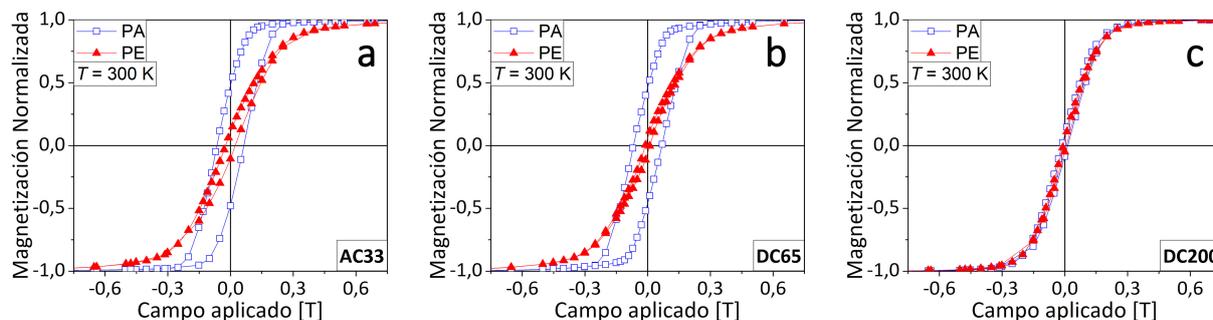


Figura 4.5. Ciclos de histéresis magnética a 300 K de los arreglos (a) AC33, (b) DC65 y (c) DC200 en configuraciones PA (cuadrados vacíos) y PE (triángulos llenos). Las contribuciones paramagnéticas y diamagnéticas han sido sustraídas.

En la muestra DC200, la coercitividad $\mu_0 H_C$ disminuye leve y monótonamente a medida que la temperatura T aumenta. Al contrario, el comportamiento de los arreglos con diámetros menores es poco frecuente en estos sistemas, ya que $\mu_0 H_C$ aumenta con T . Además, a temperaturas bajas la coercitividad pasa por un punto de inflexión en el intervalo 50-100 K. Con respecto al comportamiento de la magnetización de saturación, es el esperado para un material ferromagnético: a menor temperatura se espera una mayor magnetización de saturación [11].

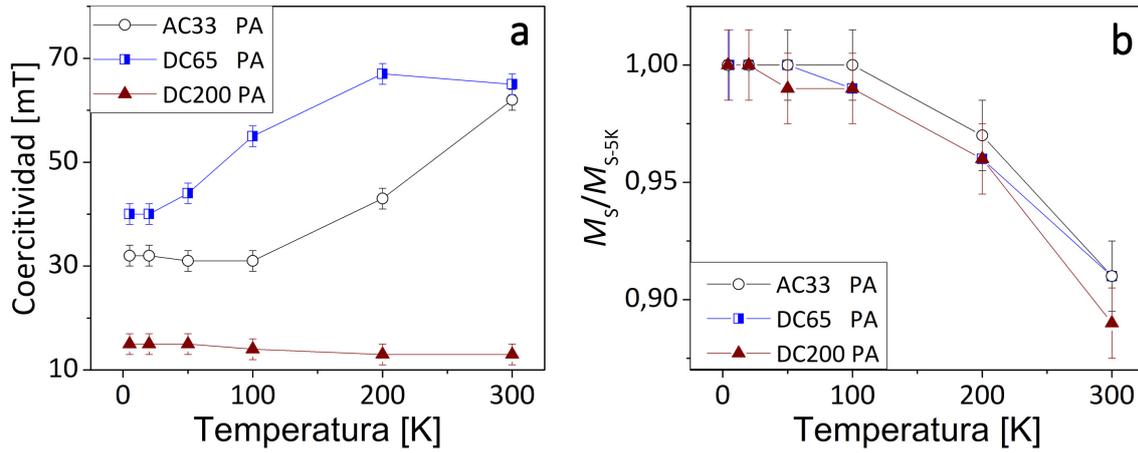


Figura 4.6. Propiedades magnéticas en función de la temperatura de las muestras AC33 (círculos vacíos), DC65 (cuadrados semi-llenos) y DC200 (triángulos llenos) para la configuración PA: (a) coercitividad y (b) magnetización de saturación normalizada al valor correspondiente a 5 K.

El comportamiento creciente de $\mu_0 H_C$ en función de T ha sido abordado por otros autores en términos de una anisotropía magnética total K_{total} que resulta de las contribuciones de anisotropías parciales para un nanohilo aislado: magneto-cristalina K_{mc} , magneto-elástica K_{me} y de forma K_{fo} [121–123, 126–128]. Para el caso de un arreglo de nanohilos la anisotropía de interacción K_{int} también debe ser considerada. Una buena aproximación es modelar las interacciones dipolares entre los nanohilos por un campo medio [129, 130], que resulta en una anisotropía orientada en el plano del arreglo, proporcional a la magnetización de saturación M_S y a la porosidad P . Como este último parámetro es similar en las tres muestras estudiadas, no se esperan efectos diferenciales en el comportamiento de K_{int} .

En consecuencia, la dependencia de la coercitividad con la temperatura puede identificarse con la variación de la anisotropía total K_{total} con la temperatura, que puede describirse como la suma de distintas contribuciones:

$$K_{total} = K_{mc} + K_{me} + K_{fo} + K_{int}, \quad (4.1)$$

$$K_{mc} = \frac{2}{9} (3K_1 + K_2), \quad (4.2)$$

donde K_1 y K_2 son las constantes de anisotropía cristalina del Ni (esta fórmula es válida para la estructura *fcc*), fuertemente dependientes de la temperatura [131];

$$K_{me} = \frac{3}{2} \lambda \sigma, \quad (4.3)$$

donde λ y σ son la constante de magnetostricción y la tensión entre cada nanohilo y las paredes del molde y/o el sustrato, respectivamente [11];

$$K_{fo} = \frac{1}{2}\mu_0 M_S^2 \Delta N \cong \frac{1}{4}\mu_0 M_S^2 [1 - 3N_Z(L)] , \quad (4.4)$$

con ΔN la diferencia entre los factores desmagnetizantes paralelo y perpendicular al nanohilo, $N_Z(L)$ el factor desmagnetizante a lo largo de la dirección del nanohilo con largo L (Ec. 2.6), y para aproximar la igualdad se ha utilizado el hecho de que todas las muestras tienen una alta relación de aspecto; y por último:

$$K_{int} = -2\mu_0 M_S^2 P , \quad (4.5)$$

en donde se ha utilizado el modelo planteado por Encinas *et al.* [129]. Este valor de K_{int} es en realidad una cota superior que toma en cuenta un llenado total de los poros. Con todos estos elementos, la coercitividad puede ser expresada en función de la temperatura teniendo en cuenta las Ecs. 2.5 y 4.1 :

$$\mu_0 H_C(T) = \frac{3\lambda(T)\sigma(T)}{M_S(T)} + \frac{2K_{mc}(T)}{M_S(T)} + \frac{1}{2} [1 - 3N_Z(L)] \mu_0 M_S(T) - 4\mu_0 M_S(T) P$$

Asumiendo que la anisotropía de forma es el término dominante en todo el rango de temperatura, la expresión anterior puede replantearse como:

$$\mu_0 H_C(T) = \mu_0 H_{fo}(T) + N_{ef}(T) \mu_0 M_S(T) ,$$

$$\mu_0 H_{fo}(T) = \frac{1}{2} [1 - 3N_Z(L)] \mu_0 M_S(T) ,$$

$$N_{ef}(T) = \frac{2}{\mu_0 M_S^2(T)} [K_{me}(T) + K_{mc}(T) + K_{int}(T)] = \frac{2K_{ef}(T)}{\mu_0 M_S^2(T)} , \quad (4.6)$$

$$K_{ef} = K_{mc} + K_{me} + K_{int} , \quad (4.7)$$

donde K_{ef} es una anisotropía efectiva que involucra las contribuciones individuales excepto la de forma K_{fo} , de manera que $K_{total} = K_{fo} + K_{ef}$.

Según este planteo, el factor desmagnetizante efectivo N_{ef} resulta directamente proporcional a la anisotropía efectiva K_{ef} (Ec. 4.6). Valores positivos de K_{ef} fortalecen la magnetización a lo largo del nanohilo, mientras que valores negativos indican una competencia con la anisotropía de forma, promoviendo la desviación de la magnetización hacia el plano del arreglo.

Podemos relacionar el factor desmagnetizante N y la pendiente del ciclo de histéresis mediante la siguiente relación [132]:

$$\frac{B}{\mu_0} = \frac{1}{N} H - \frac{1-N}{N} H_i ,$$

donde $B = \mu_0(H + M)$ y $H_i = H - NM$, con H el campo aplicado y M la magnetización de la muestra. Para $H_i = 0$, en el origen del ciclo de histéresis ($H = 0, M = 0$), la pendiente es $dM/dH \propto \left| \frac{1}{N} \right|$ y, dado que estos sistemas son magnéticamente blandos, puede ser aproximada por la pendiente del ciclo de histéresis cerca de la coercitividad (susceptibilidad diferencial), $\left. \frac{dM}{dH} \right|_{H=H_C}$, para cada temperatura.

Con estas herramientas, podemos asociar las pendientes medidas experimentalmente en las configuraciones PA y PE con la magnitud del factor desmagnetizante efectivo N_{ef} en cada temperatura:

$$N_{\text{ef}}(T) = \frac{1}{\left[\left. \frac{dM(T)}{dH} \right|_{H=H_C} \right]_{\text{exp}}} = \frac{2K_{\text{ef}}(T)}{\mu_0 M_S^2(T)}.$$

El valor de la polarización de saturación $\mu_0 M_S$ para arreglos de nanohilos de Ni varía según el autor y el diámetro d de los hilos, aunque no hay muchos datos al respecto pues es difícil determinar con precisión la masa o el volumen del material ferromagnético. Hultgren *et al.* midieron $\mu_0 M_S = 0,51$ T [133] y 0,52 T [134] en nanohilos de Ni con $d = 350$ nm; Proenca *et al.* estimaron $\mu_0 M_S = 0,56$ T para $d = 50$ nm [135], mientras que Nielsch *et al.* midieron $\mu_0 M_S = 0,61$ T para diámetros desde 30 a 55 nm [136]. En todos los casos el valor asociado a la nanoestructura es menor o igual al macroscópico ($\mu_0 M_S = 0,61$ T [11]). En esta tesis utilizamos el valor límite (0,61 T) para los nanohilos con diámetros menores a 100 nm. Para los demás casos ($d > 100$ nm) adoptamos los resultados de Hultgren *et al.* y suponemos $\mu_0 M_S = 0,52$ T, un 15 % menor al valor macroscópico.

El panel superior de la [Figura 4.7](#) muestra los valores experimentales máximos de la susceptibilidad diferencial de la magnetización normalizada χ_N^d (ver [Ec. 2.3](#)) en todas las temperaturas para cada ciclo de histéresis PA y PE de las muestras AC33 (izquierda) y DC65 (derecha). El eje de fácil magnetización se encuentra en la dirección que presenta mayor susceptibilidad –PA o PE–, asociada a los mínimos energéticos más estables para la magnetización. Al estudiar los resultados se puede identificar una transición en ambas muestras: existe una región de (relativas) altas temperaturas en donde el eje de fácil magnetización está en la dirección de los hilos (valores máximos de χ_N^d PA mayores que PE), mientras que para temperaturas más bajas (resaltadas con un fondo gris) la magnetización prefiere orientarse en el plano del arreglo (valores máximos de χ_N^d PE mayores que PA). Por lo tanto, también se espera una dependencia fuerte de la anisotropía efectiva con la temperatura.

Tomando valores representativos de las pendientes máximas experimentales χ_N^d de la configuración PA de la muestra AC33, alrededor de 8 T^{-1} (ver [Figura 4.7](#)), el correspondiente factor desmagnetizante es aproximadamente 0,20–0,16, llevando a valores de anisotropía efectiva $|K_{\text{ef}}(T)|$ ($= \frac{1}{2} N_{\text{ef}}(T) \mu_0 M_S^2(T)$) de (30–24) kJ/m^3 . Este resultado es consistente con el orden de magnitud que presentan las anisotropías parciales –que puede calcularse con los [Ecs. 4.2 a 4.5–](#), como se discutirá en la [Sección 4.4.2](#).

Con el objetivo de explorar la influencia de los procesos de activación térmica en los mecanismos de reversión de la magnetización de estas muestras, se midieron las curvas

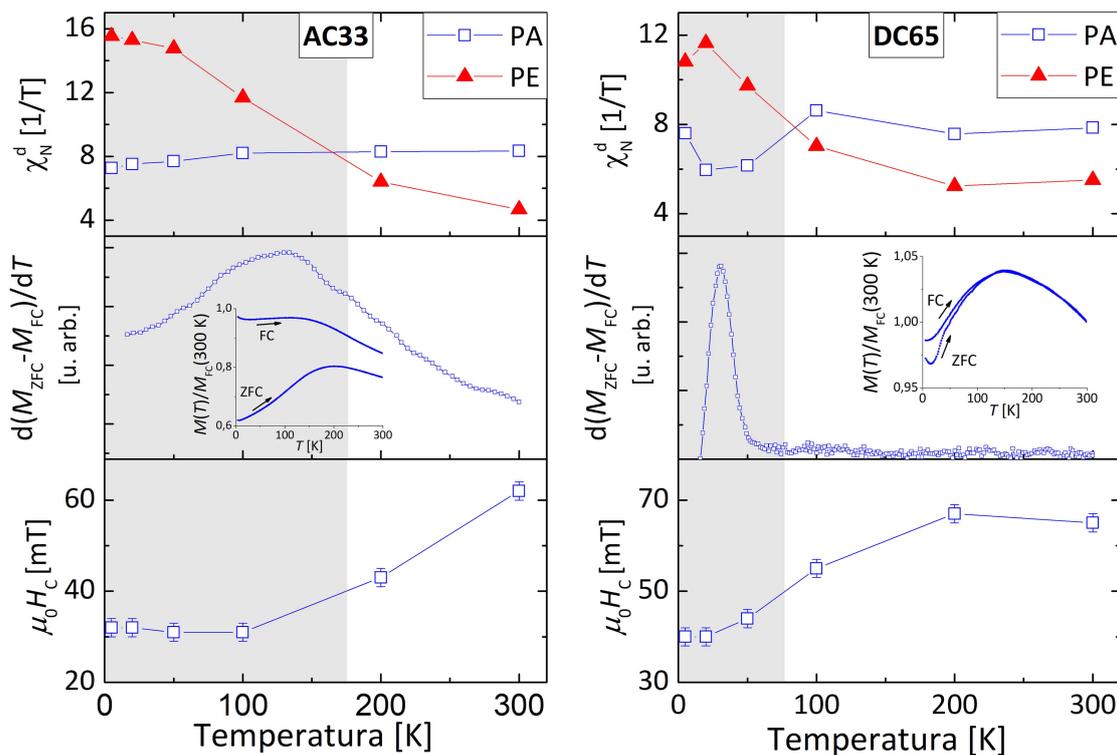


Figura 4.7. Izquierda: muestra AC33; derecha: muestra DC65. Panel superior: Susceptibilidad diferencial máxima de la magnetización normalizada del ciclo de histéresis en configuraciones PA (cuadrados vacíos) y PE (triángulos llenos) en función de la temperatura. Panel central: perfil de la distribución de las barreras de energía, calculado como la derivada $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$ en la configuración PA. El recuadro corresponde a las curvas de magnetización en función de la temperatura en los modos ZFC-FC. Panel inferior: Coercitividad en función de la temperatura para la configuración PA.

M vs. T siguiendo el protocolo ZFC-FC (ver recuadros en el panel central de la [Figura 4.7](#)). Las derivadas $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$ están graficadas en el panel central de la [Figura 4.7](#) para las muestras AC33 (izquierda) y DC65 (derecha) en función de la temperatura, en configuración PA. A partir del perfil de estas curvas observamos que la distribución de barreras de energía del arreglo AC33 es notablemente más ancha que la de DC65, lo cual es consistente con el hecho de que existan procesos térmicos para la muestra AC33 aún inaccesibles a temperaturas por encima de los 300 K. El ancho de la distribución puede ser explicado considerando la extensa ramificación que exhibe el arreglo con los hilos más delgados: cada rama podría actuar como sitio de nucleación magnético, iniciando procesos de reversión de la magnetización con numerosas barreras de activación distintas entre sí.

Por el contrario, la muestra DC65 muestra un perfil de barreras de activación mucho más angosto, sugiriendo que todos los eventos de nucleación de la magnetización son parecidos y ocurren a una temperatura similar. Esta característica puede relacionarse con la menor irregularidad en las ramificaciones de esta muestra y por ende, en los volúmenes de activación.

Para finalizar este análisis, el panel inferior de la [Figura 4.7](#) muestra la evolución de la coercitividad de la configuración PA en función de la temperatura para las muestras AC33 y DC65. El cambio en la pendiente de estas curvas coincide con los valores críticos de tem-

peratura para la rotación del eje de fácil magnetización –de PE a PA comenzando desde temperaturas bajas– y ocurre cuando la mayoría de los procesos de magnetización térmicamente activados ya han tenido lugar (campanas de las curvas $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$).

En las subsecciones siguientes, analizaremos los procesos de reversión de la magnetización y utilizaremos resultados analíticos para describir cuantitativamente la anisotropía efectiva en función de las contribuciones parciales, como se indica en la [Ec. 4.7](#).

4.4.1. Modos de reversión de la magnetización

Dependiendo de la dureza magnética y el diámetro del hilo, los sitios de nucleación pueden estar asociados a los modos globales (también llamados deslocalizados) de rotación coherente (C) o *curling* (R), o a los localizados transversal (T) o *vortex* (V). Hay trabajos que demuestran que los mecanismos de reversión de la magnetización en nanohilos de Ni con diámetros más largos que la longitud de intercambio ([Ec. 2.4](#)) están localizados [[137](#), [138](#)], con valores $l_{ex} = 9,9$ nm y $A = 9 \times 10^{-12}$ J/m para Ni a temperatura ambiente [[139](#), [140](#)]. Por el contrario, para diámetros menores a l_{ex} tienen lugar los modos deslocalizados, como la rotación coherente o el *curling* global. Por lo tanto, para los tres arreglos de nanohilos estudiados se esperan modos de nucleación localizados, no-uniformes y relativamente suaves [[107](#), [141](#)].

A continuación describimos las ecuaciones que gobiernan cada modo de reversión de la magnetización en un nanohilo aislado para luego realizar cálculos numéricos que nos permitan determinar –en una primera aproximación– cuál es el mecanismo energéticamente más conveniente en cada muestra, en función de la temperatura. Como sabemos que los modos globales son prácticamente inviables en cualquiera de las muestras sintetizadas, sólo se realizarán cálculos para el modo (C) de manera representativa, mientras que sí se evaluarán los dos modos localizados (T) y (V).

Para el modo global coherente (C), Stoner y Wohlfarth calcularon que la dependencia del campo de nucleación H_n con el ángulo θ (entre el eje de un hilo de largo L y el campo aplicado) es [[142](#)]:

$$|H_n^C(\theta)| = H_C^C(\theta) = \left| -\frac{2[K_{fo}(L) + K_{ef}]}{\mu_0 M_S} \right| \frac{\sqrt{1 - t^2 + t^4}}{1 + t^2}, \quad (4.8)$$

donde el supraíndice C (alternativamente V o T) indica que las variables están asociadas al modo de rotación coherente (alternativamente *vortex* o transversal), $t = \tan^{1/3} \theta$, mientras que K_{fo} y K_{ef} son las anisotropías definidas en las [Ecs. 4.4](#) y [4.7](#), respectivamente.

Con respecto al modo localizado transversal (T), recientemente Landeros *et al.* calcularon la energía total necesaria para revertir la magnetización en un nanohilo aislado teniendo en cuenta las contribuciones dipolares y de intercambio entre dominios magnéticos, y la minimizaron con respecto al tamaño de la pared de dominio tipo transversal w_T [[143](#)]. Sin embargo, sólo calcularon energías y no pudieron encontrar los campos de nucleación o coercitivos. Pa-

ra resolver este problema, Escrig *et al.* supusieron que el campo de nucleación de un sistema que revierte su magnetización por medio de la nucleación y propagación de una pared de dominio tipo transversal es equivalente al de un sistema cuyo volumen efectivo (relacionado con el volumen del núcleo) revierte su magnetización por rotación coherente [141]. De esta manera, reemplazando el largo total del nanohilo L por una longitud reducida correspondiente a la pared de dominio tipo transversal w_T , el modelo de Stoner-Wohlfarth [142] puede ser adaptado para describir la dependencia angular de un modo de reversión transversal [141, 144]:

$$|H_n^T(\theta)| = H_C^T(\theta) = \left| -\frac{2[K_{fo}(w_T) + K_{ef}]}{\mu_0 M_S} \right| \frac{\sqrt{1 - t^2 + t^4}}{1 + t^2}. \quad (4.9)$$

El campo de nucleación para el modo global *curling* fue calculado por primera vez en 1997 por Aharoni para una esfera prolada [145]. En su versión localizada *vortex* (V), el efecto de agregar una contribución a la anisotropía es esencialmente el mismo que cambiar la anisotropía de forma modificando la relación de aspecto. Como este efecto está lejos de ser despreciable, las expresiones en el modo *curling* deben ser corregidas y se obtienen las siguientes ecuaciones para el campo de nucleación por *vortex* H_n^V en función del ángulo θ :

$$H_n^V(\theta) \cos(\theta - \theta_c) = (N_x(L) \sin^2 \theta_c + N_z(L) \cos^2 \theta_c - c + (2K_{ef}/\mu_0 M_S^2) [3 \cos^2 \theta_c - 1]) M_S, \quad (4.10)$$

$$- H_n^V(\theta) \sin(\theta - \theta_c) = \left(\frac{1}{2} [N_x(L) - N_z(L) + (2K_{ef}/\mu_0 M_S^2)] \sin(2\theta_c) \right) M_S, \quad (4.11)$$

donde $N_x(L)$ es el factor desmagnetizante perpendicular a la dirección del eje del nanohilo (Ec. 2.7), $c = q^2 l_{ex}^2 / R^2$, q es un parámetro adimensional, $R = d/2$ es el radio del nanohilo y θ_c es el ángulo crítico entre la magnetización y el eje del hilo a partir del cual se invierte un dominio de nucleación. Para una geometría cilíndrica, Shtrikman y Treves obtuvieron $q^2 = 1,08 \pi$ [146]. De acuerdo a lo señalado por Aharoni, un salto en la magnetización de un sistema aislado ocurre en un valor de campo aplicado igual o cercano al del campo de nucleación por *curling* [145]. Por lo tanto, es razonable suponer que la coercitividad en el modo *vortex* será muy próxima al valor absoluto del campo de nucleación: $|H_n^V| \approx H_C^V$.

Para evaluar cuál es el modo de reversión de la magnetización energéticamente más favorable en cada muestra y en las distintas temperaturas, nos basamos en cálculos numéricos a partir de las Ecs. 4.8 a 4.11. Este análisis fue llevado a cabo por el Dr. Juan Escrig, del Laboratorio de Nanomagnetismo (Universidad de Santiago de Chile). El modelo utilizado consiste en considerar un único nanohilo aislado para el cual sólo se toman en cuenta sus factores geométricos (por lo tanto su anisotropía magnética de forma) y las propiedades magnéticas del Ni. Este modelo resulta demasiado simple para predecir los valores de coercitividad en el arreglo real de nanohilos, pues no tiene en cuenta la anisotropía efectiva K_{ef} . Sin embargo, como esperamos que el modo de reversión de la magnetización ocurra de manera localizada en el arreglo de nanohilos, este análisis nos permite extrapolar el com-

portamiento de un nanohilo individual al de todo el conjunto y determinar cuál será dicho modo.

Para cada nanohilo (con sus correspondientes diámetro y largo) se buscaron los valores de coercitividad correspondientes a los modos de reversión de la magnetización coherente (C), transversal (T) y *vortex* (V), en todas las temperaturas en las que se hicieron mediciones experimentales. Se consideró un campo aplicado paralelo al eje del nanohilo (la dirección de la anisotropía de forma). La Figura 4.8 presenta los resultados para nanohilos aislados correspondientes a las muestras (a) AC33, (b) DC65 y (c) DC200.

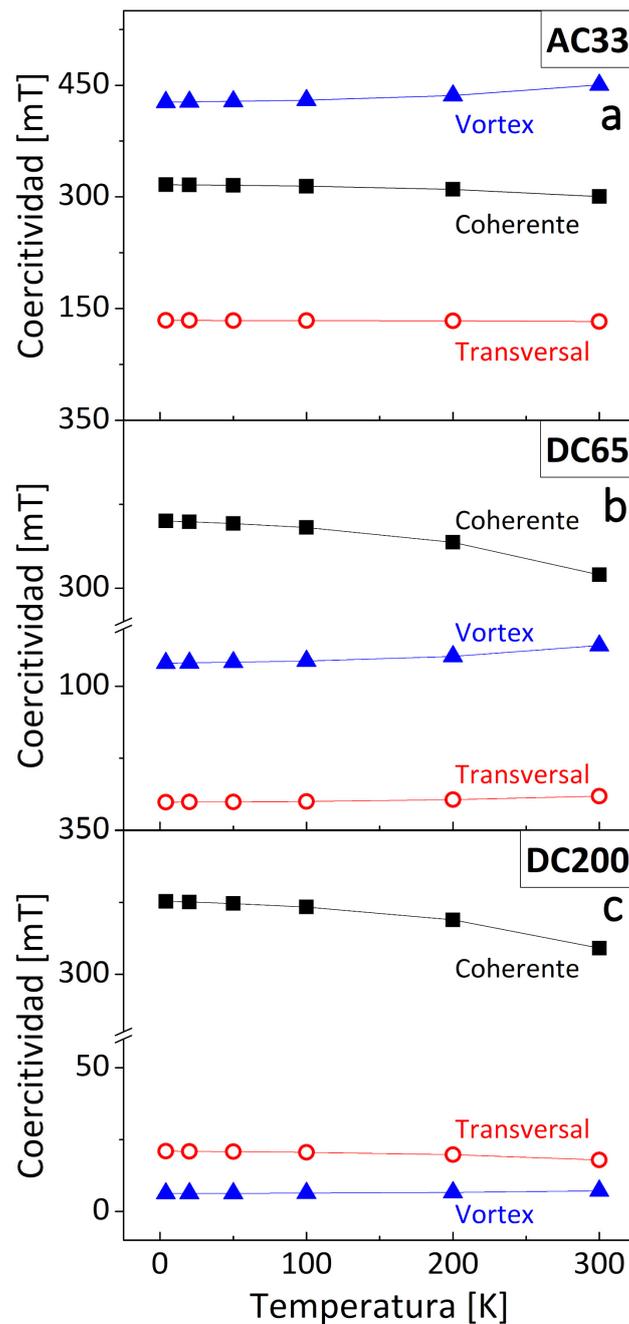


Figura 4.8. Coercitividad calculada para los distintos modos de reversión en nanohilos aislados y en función de la temperatura, en las muestras (a) AC33, (b) DC65 y (c) DC200. Los valores correspondientes al modo coherente están asociados a los cuadrados llenos, los del modo transversal a los círculos vacíos y los del modo *vortex* a los triángulos llenos.

Para cada temperatura, el modo que minimiza la coercitividad es energéticamente el más conveniente. Con estos resultados, podemos suponer que los arreglos de nanohilos con diámetros más pequeños (AC33 y DC65) invertirán su magnetización por el modo transversal (T), mientras que la muestra DC200 lo hará por el modo *vortex* (V), ambos mecanismos localizados.

4.4.2. Resultados analíticos

Una vez que identificamos los mecanismos de reversión de la magnetización para cada sistema, usamos los valores experimentales de la coercitividad para ajustar el parámetro K_{ef} y satisfacer la Ec. 4.9 en las muestras AC33 y DC65, y las Ecs. 4.10 y 4.11 en el arreglo DC200. La Figura 4.9 muestra la constante de anisotropía efectiva K_{ef} en función de la temperatura, calculada para las tres muestras.

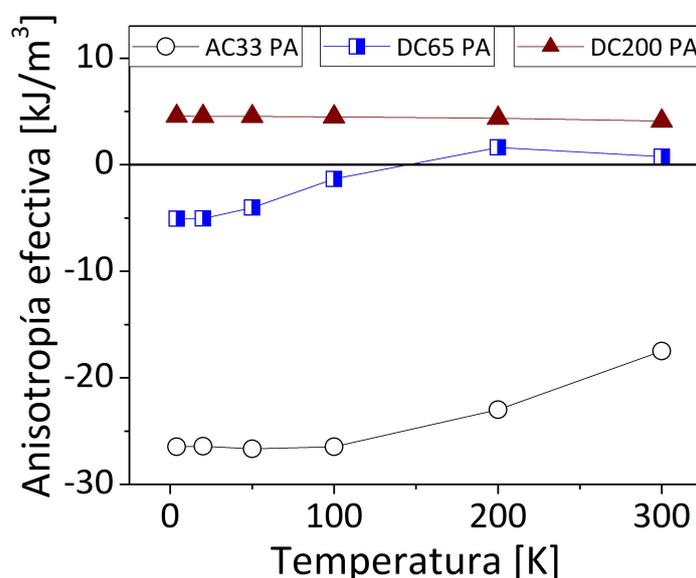


Figura 4.9. Anisotropía efectiva en función de la temperatura para los tres arreglos de nanohilos en configuración PA. Los círculos abiertos corresponden a la muestra AC33, los cuadrados semi-abiertos a DC65 y los triángulos cerrados a DC200.

Se observa que en la muestra AC33, K_{ef} adopta valores negativos en todo el rango de temperatura, indicando que favorece una magnetización perpendicular al eje de los nanohilos, compitiendo con la anisotropía de forma. Los valores absolutos obtenidos son muy cercanos a aquellos estimados en la Figura 4.7 en la condición PA (24 a 30 kJ/m³).

Por otro lado, en la muestra DC200 la constante de anisotropía efectiva K_{ef} presenta un valor bajo (positivo), aproximadamente constante en el rango de 5 a 300 K. Los valores de coercitividad medidos también son pequeños, sugiriendo que en este caso los efectos de forma están equilibrados con las demás contribuciones anisotrópicas.

Por último, la constante de anisotropía efectiva K_{ef} en el arreglo DC65 cambia de signo en ~ 140 K. Entre 5 y 140 K toma valores negativos, lo cual significa que favorece la magne-

tización en el plano del arreglo de nanohilos, y entre 140 y 300 K el valor es positivo, llevando el eje de fácil magnetización al eje de los nanohilos. Esto implica que es posible controlar no sólo la magnitud de esta anisotropía, sino también su dirección, simplemente variando la temperatura del sistema.

Para poder comparar las diferentes anisotropías parciales (Ec. 4.1), estimamos sus valores. Una cota superior para la anisotropía de forma K_{f_0} es 74 kJ/m^3 , estimada para un nanohilo perfectamente cilíndrico e infinito. La anisotropía magneto-cristalina K_{mc} del Ni depende fuertemente de la temperatura a través de sus constantes K_1 y K_2 (Ec. 4.2). K_1 cambia de $-4,5$ a -12 kJ/m^3 desde 300 K hasta 4,2 K, respectivamente, mientras que K_2 lo hace de $-2,3$ a $+3 \text{ kJ/m}^3$ en el mismo rango. Luego, a bajas temperaturas K_{mc} es comparable con K_{f_0} . De la Torre *et al.* reportan que en hilos pseudo-monocristalinos la anisotropía magneto-cristalina aumenta al decrecer el diámetro de los nanohilos [30]. Sin embargo, los nanohilos de este trabajo son policristalinos, con ninguna o baja preferencia cristalográfica, por lo que las contribuciones a K_{mc} pueden promediarse entre los distintos cristales y resultar en un valor más bien bajo.

Por otro lado, la anisotropía magneto-elástica K_{me} crece monótonamente a medida que disminuye la temperatura, a través del esfuerzo cada vez mayor $\sigma(T)$ (Ec. 4.3), ya que la muestra fue sintetizada a temperatura ambiente. Estudios previos han demostrado que los efectos magneto-elásticos tienen una gran influencia en sistemas de nanohilos de Ni contenidos en moldes de alúmina porosa, debido a la considerable diferencia entre los coeficientes de expansión térmica α de ambos materiales. El efecto es aún más pronunciado cuando se conserva el sustrato de aluminio. A temperatura ambiente, $\alpha_{Ni} = 13,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{Al} \approx 23,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [147] y para alúmina re-cristalizada $\alpha_{Al_2O_3} = 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [122, 148]. Debido a estas grandes diferencias, los nanohilos de Ni se contraen más que la alúmina porosa al enfriar el sistema, pero menos que el sustrato de aluminio, provocando tensiones crecientes a lo largo de los hilos y generando una anisotropía magneto-elástica que aumenta al decrecer la temperatura. La posición de los nanohilos más irregulares con respecto a las paredes de alúmina está fija a causa de las numerosas ramificaciones, forzando a los hilos a contraerse junto con las paredes del molde. Si además se agrega la interacción con el sustrato de aluminio, se obtiene una cota superior para K_{me} .

Considerando un valor $\lambda \approx -34 \times 10^{-6}$ para la magnetostricción a temperaturas bajas [149] y un módulo de Young para el Ni de aproximadamente 200 GPa [150], la cota para la anisotropía magneto-elástica en la muestra AC33 resulta $K_{me} \approx -10 \text{ kJ/m}^3$ (evaluada en $T = 20 \text{ K}$). Si los hilos son irregulares pero el sustrato es muy fino (como en el caso de DC65), la cota se reduce a $K_{me} \approx -6,5 \text{ kJ/m}^3$. Por último, si los hilos tienen una superficie suave y un sustrato muy fino (muestra DC200), entonces las tensiones generadas son débiles y el efecto de la anisotropía magneto-elástica es despreciable. Estas estimaciones indican que la máxima contribución de K_{me} se da en la muestra AC33, mientras que en el arreglo DC65 toma valores menores, y en el caso DC200 puede despreciarse frente a las demás anisotropías.

4.5. Conclusiones

Sintetizamos tres arreglos de nanohilos de Ni con distinta geometría, que tienen en común su porosidad y la elevada relación de aspecto de los hilos. Los nanohilos de la muestra AC33 resultan rugosos y densamente ramificados, mientras que en el caso de DC65 estas características se presentan de una manera más atenuadas y en el arreglo DC200 la superficie de los hilos es suave y prácticamente lisa. El estudio de las propiedades cristalinas demostró que todas las muestras están compuestas por nanohilos de Ni en la fase *fcc*, policristalinos y con textura cristalográfica baja o nula. Medimos las propiedades magnéticas en el rango de 5 a 300 K, y como el diámetro de los hilos en todos los casos es superior a la longitud de intercambio l_{ex} , supusimos que los modos de reversión de la magnetización son localizados en los tres arreglos, de tipo *vortex* para DC200 y transversal para AC33 y DC65. Observamos un comportamiento inusual de la coercitividad en función de la temperatura, que estudiamos con un enfoque teórico y experimental que involucra distintas anisotropías magnéticas.

Calculamos la constante de anisotropía efectiva –que se complementa con la anisotropía de forma para completar la anisotropía total– para cada muestra en función de la temperatura y también propusimos un método para determinar su valor a través del factor desmagnetizante efectivo y las susceptibilidades medidas experimentalmente, con buen acuerdo. Para la muestra DC200, la anisotropía efectiva es prácticamente constante, siempre positiva y pequeña (5 kJ/m^3), mientras que para el arreglo AC33 resulta siempre negativa y con un orden más de magnitud (entre -18 y -28 kJ/m^3). Un caso especial se da para la muestra DC65, en la que la anisotropía cambia de signo en $\sim 140 \text{ K}$, lo cual puede ser aprovechado como una importante herramienta para diseñar aplicaciones magnéticas en función de la temperatura.

Nanocepillos de Ni

5.1. Introducción

En el [Capítulo 4](#) modelamos el comportamiento de la magnetización en arreglos de nanohilos de Ni mediante el análisis de las distintas anisotropías magnéticas. Este estudio nos demostró que ciertas configuraciones geométricas poseen una dirección muy favorecida para el eje de fácil magnetización. Por ejemplo, en hilos con diámetros menores a 100 nm, la anisotropía magnética total a temperatura ambiente apunta en el eje de los nanohilos. Nos preguntamos si es posible regular la anisotropía magnética de un arreglo de nanohilos delgados de Ni, de manera de favorecer la dirección del eje de los hilos o en el plano perpendicular y ganar así control sobre las propiedades de esta nanoestructura.

Al exigir que el diámetro de los nanohilos de Ni sea menor a 100 nm y su largo mucho mayor (relación de aspecto grande), se favorece una anisotropía magnética de forma a lo largo de los nanohilos que en general es muy fuerte e impone esa dirección para el eje de fácil magnetización [[30](#), [102](#), [105](#), [106](#), [122](#), [123](#), [136](#), [151–155](#)]. Para competir con esta dirección preferencial de la magnetización, nos planteamos fabricar un arreglo de nanohilos de la forma convencional, pero continuar el proceso de electrodeposición después de haber llenado los poros, de manera que el Ni rebalse el molde y forme una película que conecte a todos los hilos. A esta morfología heterogénea la llamamos “nanocepillo”. Como la anisotropía magnética de una lámina delgada yace en su mismo plano, se generaría una competencia entre la película y el arreglo de nanohilos para definir la dirección del eje —o el plano— de fácil magnetización. En función del espesor de la película y de la intensidad de la interacción magnética entre las dos estructuras, sería posible controlar la anisotropía magnética total del sistema.

Luego de realizar una búsqueda bibliográfica extensa para comprobar si este tipo de nanoestructura ya había sido planteado, sólo encontramos investigaciones similares en otro tipo de sistemas, como nanohilos de cobalto fabricados en un molde de AAO con una película de FeNi [[156](#)] o FeCo [[157](#)] unida a las nanoestructuras. Según nuestro conocimiento, para sistemas de Ni puro no hay reportes similares, lo cual nos impulsó a emprender esta investigación.

Para esta parte de la tesis, sintetizamos nanocepillos de Ni por una técnica sencilla de electrodeposición en un solo paso, investigamos las propiedades magnéticas del sistema y las comparamos con las de un arreglo de nanohilos de Ni y con la película de Ni sola, despegada de los hilos. Los resultados demuestran que es posible controlar la dirección de fácil magnetización a través de la anisotropía magnética, y propiedades como la coercitividad y remanencia magnética mediante un acople magnético parcial en el nanocepillo, entre los nanohilos y la película de Ni.

Por otro lado, trabajamos en conjunto con investigadoras del área de la electroquímica, del Departamento de Físico-Química del INFICQ-UNC, para diseñar un sensor de etanol utilizando el nanocepillo de Ni y aprovechando sus propiedades magnéticas. Los resultados obtenidos indican que la presencia de un campo magnético externo mejora la eficiencia y sensibilidad en la detección del etanol.

5.2. Síntesis y morfología de nanocepillos de Ni

El procedimiento para sintetizar nanocepillos de Ni en un solo paso consiste en usar la técnica de electrodeposición por corriente continua en un molde de AAO, de manera que los poros se llenen homogénea y completamente, y luego continuar el proceso rebalsando la membrana de alúmina, formando una película continua de Ni sobre los nanohilos. Posteriormente, el sustrato de oro y las paredes de alúmina pueden disolverse químicamente sin atacar el Ni. La [Figura 5.1](#) muestra un esquema del proceso con opciones para conseguir distintas estructuras finales.

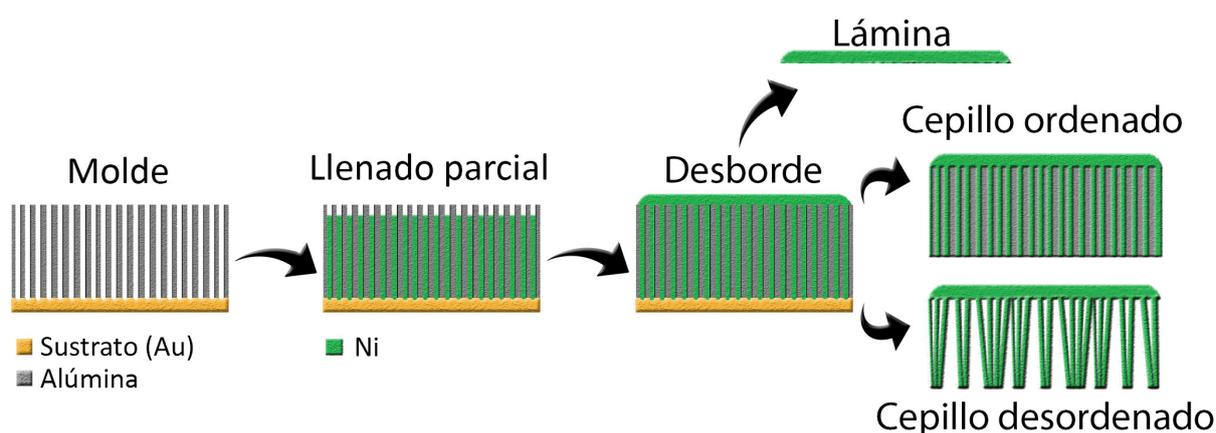


Figura 5.1. Etapas de síntesis de un nanocepillo de Ni. La estructura final puede ser una lámina separada mecánicamente del molde, un cepillo ordenado que conserva las paredes de alúmina, o un cepillo desordenado luego de disolver la membrana.

Cuando es conveniente mantener los hilos ordenados (generalmente en aplicaciones en las que se requiere controlar algún tipo de anisotropía), se pueden conservar los nanohilos contenidos en el molde de AAO. Para aplicaciones electroquímicas, en cambio, es más frecuente requerir que el Ni sea el único elemento presente con el fin de evitar reaccio-

nes indeseadas. En ese caso, se puede disolver toda la alúmina, y los nanohilos tienden a aglomerarse entre sí, formando pequeños cúmulos. Por último, también es posible separar mecánicamente la lámina de la membrana de alúmina.

En la [Figura 5.2](#) se grafica una cronoamperometría típica en la síntesis de un nanocepillo de Ni. La corriente (negativa) se mantiene relativamente estable mientras los poros se van llenando con los iones de Ni. Cuando estos se completan, la corriente comienza a aumentar en intensidad y se vuelve más inestable, indicando que está ocurriendo el proceso –más descontrolado– de crecimiento de la película de Ni. El tiempo crítico para llenar un molde con hilos de largo $35(1) \mu\text{m}$ trabajando con un voltaje de electrodeposición de $-1,2 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl 1M) es aproximadamente 20 minutos. El área de electrodeposición es un círculo de 1 cm de diámetro, que es la superficie que ocupa la película.

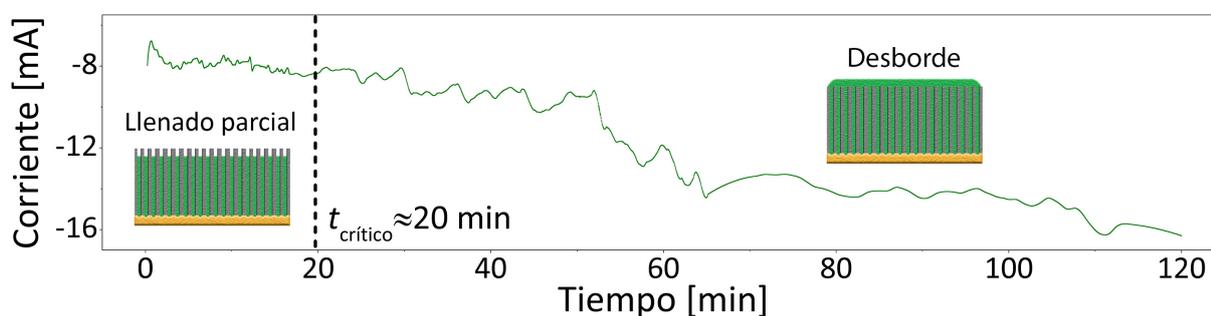


Figura 5.2. Cronoamperometría típica obtenida durante la síntesis de un nanocepillo de Ni. El tiempo crítico para llenar los poros de un molde de $35(1) \mu\text{m}$ de espesor es aproximadamente 20 min.

En las imágenes SEM de la [Figura 5.3](#) pueden apreciarse las distintas estructuras posibles: (a) el molde parcialmente lleno con nanohilos, (b) la membrana desbordada por el Ni y conservando las paredes de alúmina, (c) un zoom del ejemplo anterior donde puede verse la buena adhesión de los hilos a la película de Ni y (d) una lámina despegada vista del lado interno, donde la rugosidad que se aprecia se debe a los restos de hilos que se cortan. Por último, la imagen (e) corresponde a una fotografía confocal del nanocepillo de Ni sin el molde, con los nanohilos apuntando hacia arriba, acomodados en numerosos cúmulos.

Como se observa en la [Figura 5.3 \(b\)](#), la película de Ni no crece de manera homogénea, en capas progresivas, sino que es el resultado de una superposición de estructuras semiesféricas. Si bien la lámina es rugosa, es razonable considerarla como un plano al comparar el espesor de la película (del orden de micrones) con su diámetro (1 cm). Por otra parte, en la aplicación electroquímica el nanocepillo será utilizado de manera invertida, como se muestra en la [Figura 5.3 \(e\)](#). En esta cara, la rugosidad que hay que considerar es mucho menor ([Figura 5.3 \(d\)](#)).

Para el análisis de las propiedades cristalográficas y magnéticas se seleccionaron tres muestras: un nanocepillo ordenado (conservando el molde de alúmina), un arreglo de nanohilos sin desbordar (fabricado en el mismo tipo de molde) y una película despegada de la membrana, a las cuales se las llama M-Cep, M-NH y M-Pel, respectivamente. En la [Tabla 5.1](#) se resumen los parámetros geométricos: el largo L y el diámetro d de los nanohilos dentro

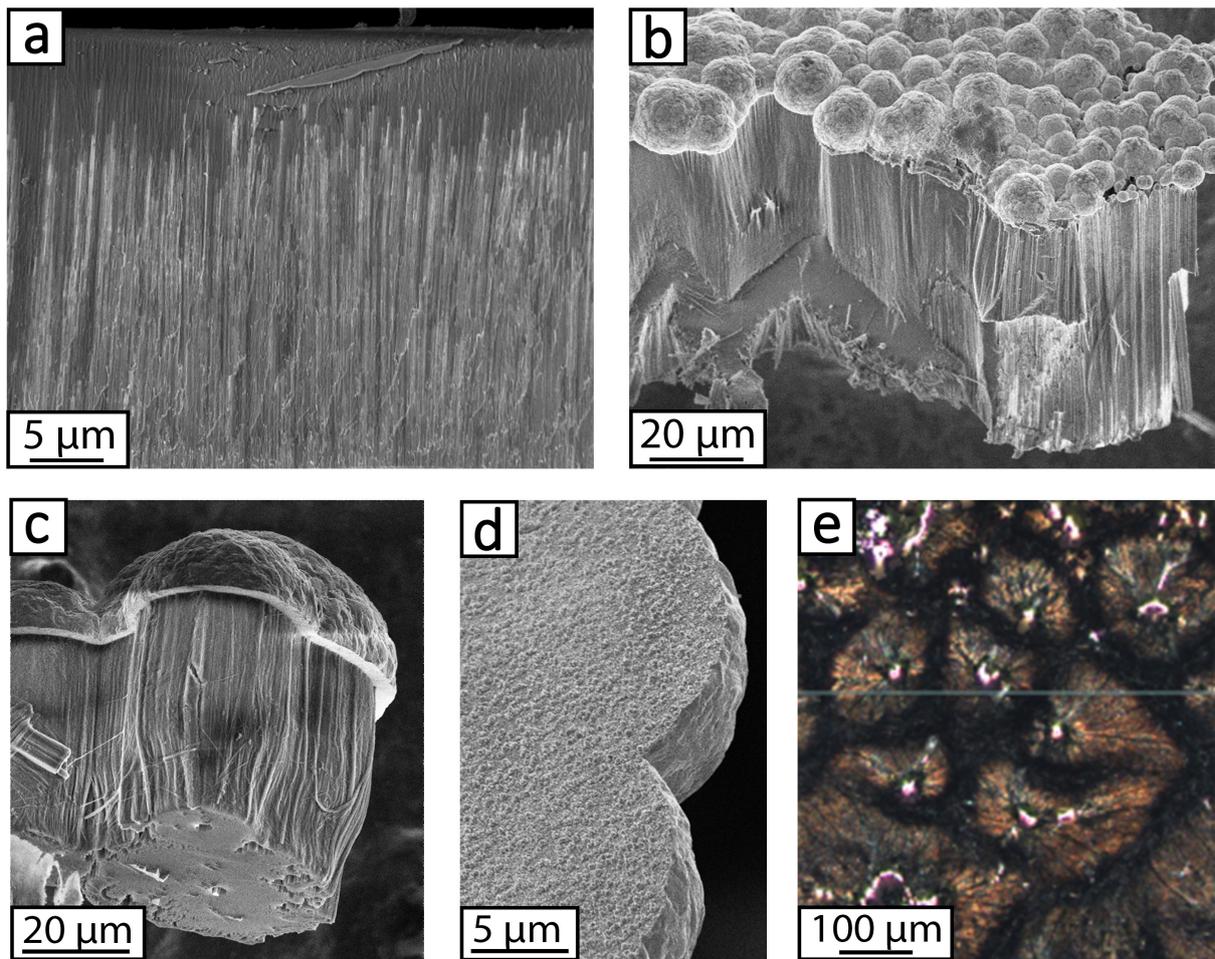


Figura 5.3. Imágenes SEM del molde de alúmina (a) parcialmente lleno y (b) desbordado por el Ni, (c) un *zoom* de la situación anterior, (d) una lámina de Ni despegada vista del lado interno, y (e) una fotografía confocal del nanocepillo de Ni desordenado, sin molde y visto desde arriba.

de los poros, y el espesor e_p de la película. Ambas estructuras tienen una relación de aspecto muy grande: en los nanohilos, la dimensión radial es del orden de 1000 veces más chica que la longitudinal; en la película, el espesor es aproximadamente 10000 veces más chico que el diámetro (1 cm).

Tabla 5.1. Parámetros geométricos de las diferentes nanoestructuras de Ni.

Muestra	Estructura	d [nm]	d_{cc} [nm]	L [μm]	e_p [μm]
M-Cep	Nanocepillo	55(5)	110(10)	35(1)	10(2)
M-NH	Arreglo de NH	55(5)	110(10)	30(1)	-
M-Pel	Película	-	-	-	10(2)

5.3. Microestructura

Para estudiar las microestructuras cristalinas de la película y del arreglo de nanohilos de Ni por separado y evaluar si hay diferencias, realizamos un estudio de DRX con las muestras M-NH y M-Pel (utilizando el mismo instrumental que el descrito en la Sección 4.3). La Figura 5.4 muestra el resultado de las mediciones, con esquemas de cómo se orientaron las muestras con respecto a la dirección de irradiación.

En ambas muestras se observa una fase cúbica *fcc* policristalina, con distintas relaciones de intensidad entre los picos. Con las Ecs. 2.13 y 2.12 determinamos los tamaños de cristalito y la textura cristalográfica correspondiente a cada plano cristalino, respectivamente. Por otro lado, ajustamos la constante de red a en base a las medidas experimentales. Los resultados se muestran en la Tabla 5.2.

Las magnitudes a y d_{Sch} son indistinguibles entre las dos muestras, pero la textura cristalográfica demuestra que el crecimiento cristalino fue muy diferente. Para la película de Ni (M-Pel), prácticamente no hay ejes cristalográficos preferenciales, sólo una leve textura en la dirección (220). En cambio, en el arreglo de nanohilos (M-NH) la gran mayoría de los granos cristalinos están orientados en esta dirección.

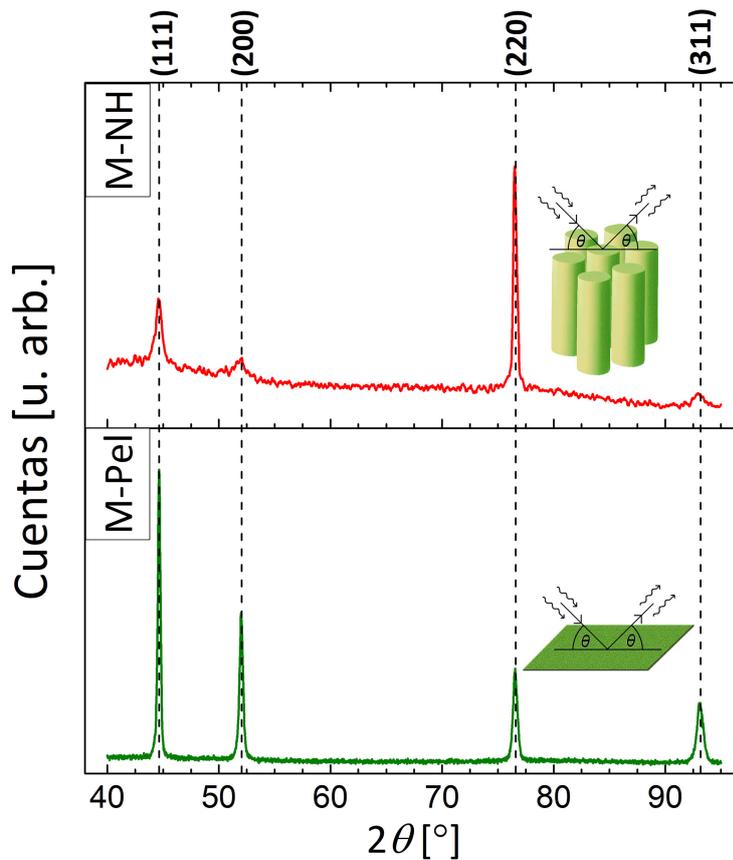


Figura 5.4. Difracción de rayos X para (arriba) un arreglo de nanohilos y (abajo) un película despegada del molde, ambos de Ni. Los esquemas muestran cómo se orientaron las muestras con respecto a la dirección de incidencia.

Tabla 5.2. Constante de red, tamaño de cristalito y textura cristalográfica de una película y un arreglo de nanohilos de Ni. La columna sombreada indica la dirección de crecimiento preferencial.

Muestra	a [Å]	d_{Sch} [nm]	Textura cristalográfica			
			(111)	(200)	(220)	(311)
M-NH	3,526(3)	30(10)	0,22	0,14	3,47	0,17
M-Pel	3,525(3)	30(10)	0,85	1,01	1,26	0,87

5.4. Propiedades magnéticas

Para la caracterización magnética de los tres tipos de sistemas –M-NH, M-Pel y M-Cep– medimos ciclos de histéresis a temperatura ambiente con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM, por sus siglas en inglés) LakeshoreTM 7300, aplicando un campo máximo de 1,3 T (suficiente para saturar todas las muestras). Las mediciones se realizaron en función del ángulo θ entre el campo aplicado H y el eje de los nanohilos –casos M-NH y M-Cep– o la normal del plano de la película –caso M-Pel–, con un paso angular de 15° . En la [Figura 5.5](#) se muestran los ciclos de histéresis normalizados correspondientes a 0° , 45° y 90° .

A simple vista puede apreciarse que el comportamiento del arreglo de nanohilos (M-NH) es completamente diferente al de la película (M-Pel), y que el nanocepillo (M-Cep) es un caso intermedio. El eje de fácil magnetización está asociado al ángulo θ en el cual se registra la máxima susceptibilidad diferencial de la magnetización normalizada o pendiente (ver [Capítulo 2](#)). La [Figura 5.6 \(a\)](#) presenta este análisis para todas las muestras. Observamos que en el arreglo de nanohilos el eje de fácil magnetización coincide con el de los hilos, mientras que en la película la magnetización prefiere permanecer en el plano de la lámina, en ambos casos de acuerdo con la anisotropía de forma. Para la estructura heterogénea M-Cep, el comportamiento es intermedio entre M-NH y M-Pel, pero sigue la tendencia de la película cuando el campo se aplica fuera de la dirección paralela a los hilos ($\theta = 0^\circ$) y posee el eje de fácil magnetización en el plano.

En el ciclo de histéresis de la muestra M-Cep a $\theta = 45^\circ$ (ver [Figura 5.5](#)), observamos que pueden distinguirse dos contribuciones magnéticas. Para estudiar este comportamiento calculamos la susceptibilidad diferencial de la magnetización normalizada χ_N^d (ver [Ec. 2.3](#)) para todas las estructuras, como se muestra en la [Figura 5.6 \(b\)](#), en una ampliación de la escala de H en donde la susceptibilidad no es nula (el recuadro expone un rango más amplio de la curva χ_N^d vs. H). La información que da este tipo de curva permite obtener los campos de inversión H_{inv} para cada estructura, los cuales dan cuenta de la dinámica de la reversión de la magnetización y distinguen la presencia de distintas componentes magnéticas (como se explica en el [Capítulo 2](#)).

Los campos negativos \tilde{H}_{inv} donde se centran los picos de la susceptibilidad no son iguales para todas las estructuras. Mirando con detalle, notamos que la curva de M-Cep (rombos

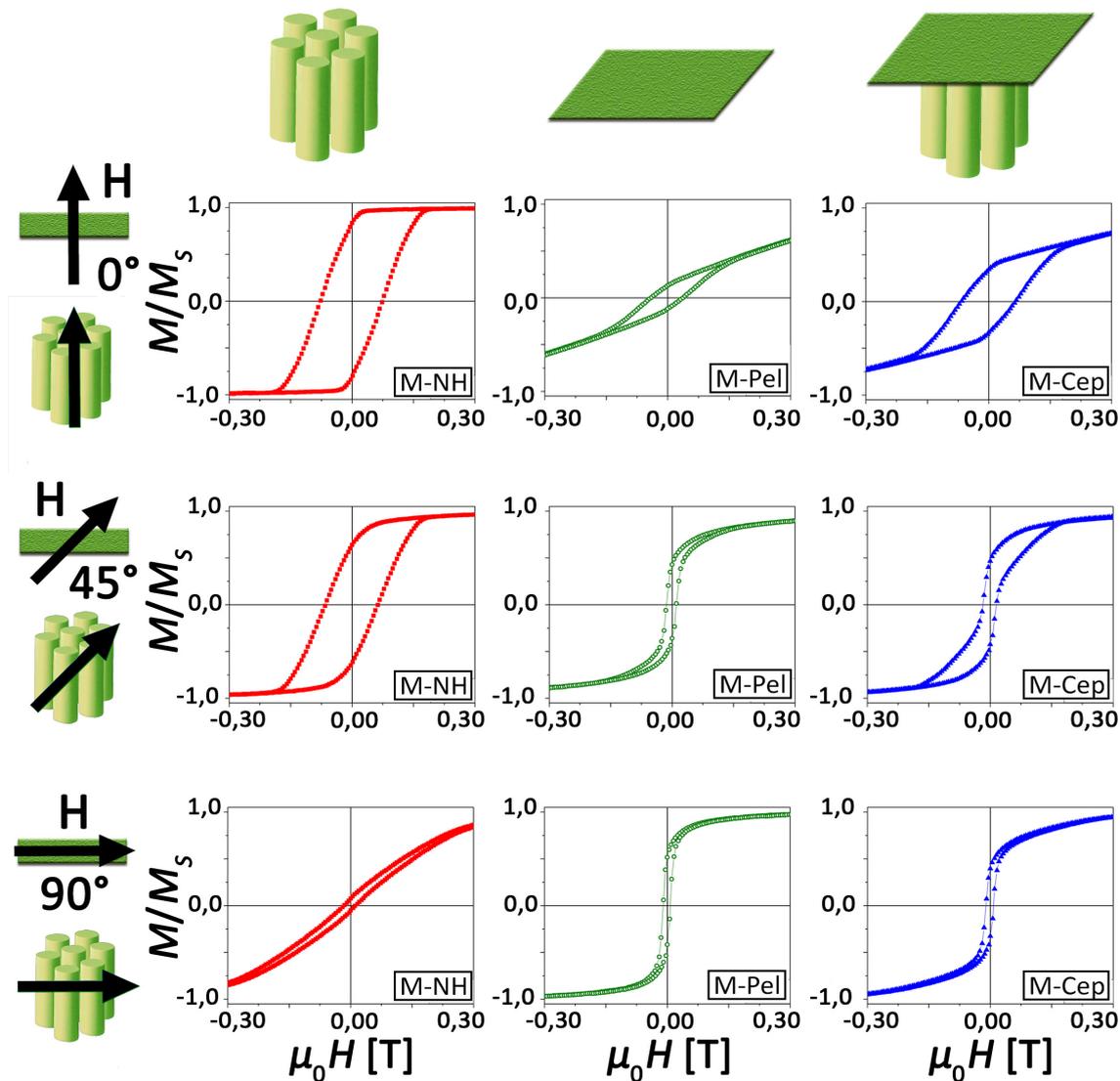


Figura 5.5. Ciclos de histéresis de la magnetización normalizada M/M_S en función del campo aplicado $\mu_0 H$ y del ángulo para las distintas estructuras. Los ángulos 0° , 45° y 90° corresponden a la primera, segunda y tercera fila, respectivamente, mientras que las muestras M-NH, M-Pel y M-Cep, a la primera, segunda y tercera columna, respectivamente.

semi-llenos) muestra un perfil compuesto por un pico relativamente angosto que coincide con el de M-Pel (círculos vacíos) y un leve hombro para los campos negativos, siguiendo la forma de M-NH (cuadrados llenos). Esta observación evidencia que el comportamiento magnético de M-Cep está determinado por la suma de las contribuciones magnéticas de M-NH y M-Pel, y podemos descartar un acople magnético completo, en cuyo caso se observaría un único pico de inversión en la estructura heterogénea.

Para calcular los valores (positivos) de los campos de inversión $H_{inv} = -\tilde{H}_{inv}$ sistemáticamente en todos los ángulos y estructuras, ajustamos las curvas χ_N^d vs. H con una (casos M-NH y M-Pel) o dos (M-Cep) gausseanas, según correspondiese, de la forma:

$$\chi_N^d(H) = \frac{A}{\sigma\sqrt{\pi/2}} \exp\left\{-\frac{2(H - H_{inv})^2}{\sigma^2}\right\},$$

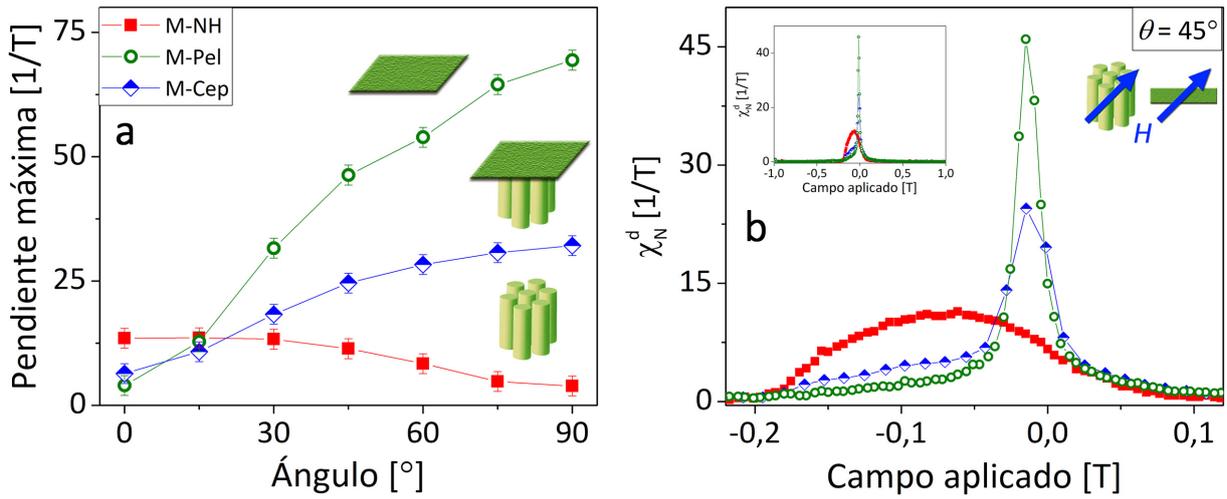


Figura 5.6. (a) Pendiente máxima del ciclo de histéresis para las muestras M-NH (cuadrados llenos), M-Pel (círculos vacíos) y M-Cep (rombos semi-llenos). (b) Susceptibilidad diferencial de la magnetización normalizada χ_N^d en función de la intensidad del campo aplicado H a $\theta = 45^\circ$ en las tres estructuras. La escala en H se ajusta a la zona en donde la derivada no es nula, mientras que el recuadro expone la susceptibilidad en un rango más amplio.

donde A es un parámetro de ajuste, σ representa el ancho de pico a media altura y la función está centrada en el campo \tilde{H}_{inv} . Para el caso del nanocepillo, fue posible distinguir dos contribuciones magnéticas para todos de los ángulos: una componente blanda con valores relativamente bajos de H_{inv} y otra dura con valores más altos. Esta identificación diferenciada respalda la observación anterior sobre la Figura 5.6 (b) y confirma que no hay un acople magnético completo entre el arreglo de nanohilos y la película. La Figura 5.7 (a) presenta este análisis en función del ángulo θ para las tres estructuras, en donde hemos separado las componentes magnéticas del cepillo en las contribuciones dura (triángulos llenos) y blanda (triángulos invertidos vacíos).

Si bien las dos morfologías M-NH y M-Pel no se han acoplado en una única componente magnética en M-Cep, sí demuestran influencia mutua. En la Figura 5.7 (a) las contribuciones magnéticamente dura y blanda de la muestra M-Cep se asocian con el arreglo de nanohilos (M-NH) y la película (M-Pel), respectivamente. Si el acople entre estas morfologías fuese nulo, los campos de inversión de las componentes magnéticas de M-Cep deberían coincidir con los de las estructuras aisladas. Sin embargo, esto no es así, por lo que podemos hablar de un acople parcial. Para el ángulo $\theta = 0^\circ$ –la dirección del eje de fácil magnetización de los nanohilos– la componente magnéticamente blanda de M-Cep posee un valor más elevado de H_{inv} comparado con el de M-Pel. Para cualquiera de los demás ángulos el efecto es el contrario, y más pronunciado a medida que θ se aproxima a los 90° –el plano de fácil magnetización de la película–: la contribución magnéticamente blanda coincide con el comportamiento de M-Pel, pero la componente magnéticamente dura, asociada a la estructura M-NH, se ablanda cada vez más.

El efecto magnético de la película sobre los nanohilos es muy fuerte, produciendo importantes cambios en los campos de inversión del nanocepillo en los ángulos $\theta \neq 0^\circ$. En

cambio, la influencia sobre H_{inv} de los nanohilos sobre la película sólo es apreciable en $\theta = 0^\circ$. Este comportamiento debería manifestarse en las demás propiedades magnéticas, como estudiamos a continuación.

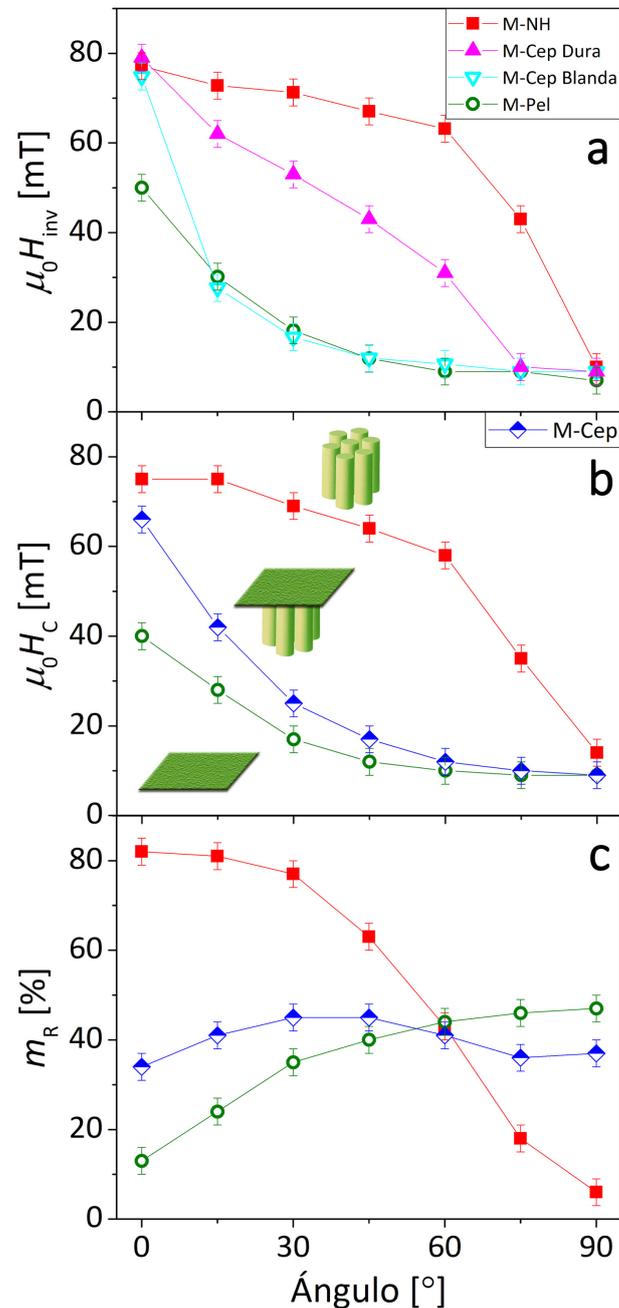


Figura 5.7. Propiedades magnéticas en función del ángulo entre el campo aplicado y el eje de los nanohilos o el eje normal al plano de la película, según corresponda. (a) Campos de inversión de la magnetización para M-NH (cuadrados llenos), M-Pel (círculos vacíos) y las dos componentes magnéticas de M-Cep: dura “M-Cep Dura” (triángulos llenos) y blanda “M-Cep Blanda” (triángulos invertidos vacíos). (b) Coercitividad y (c) remanencia reducida para M-NH, M-Pel y M-Cep (rombos semi-llenos). En (b) se incluyen los esquemas de las tres estructuras.

La [Figura 5.7 \(b\)](#) presenta los valores de coercitividad $\mu_0 H_C$ para cada muestra en función del ángulo. Los comportamientos del arreglo de nanohilos y de la película poseen valores muy diferentes en función de θ . Observamos que las coercitivities de M-NH y M-Pel coin-

ciden aproximadamente con sus campos de inversión, como es de esperar para estructuras con una sola componente magnética. Para el nanocepillo, en cambio, los campos coercitivos $\mu_0 H_C$ representan un promedio de los campos de inversión $\mu_0 H_{inv}$ de sus contribuciones magnéticamente dura y blanda. Como habíamos discutido anteriormente, para $\theta = 0^\circ$ los nanohilos de M-Cep son dominantes frente a la película, mientras que para $\theta \neq 0^\circ$ ocurre lo contrario.

Por último, la remanencia reducida m_R en función del ángulo se muestra en la [Figura 5.7 \(c\)](#). En esta propiedad también se evidencia que en M-Cep hay una combinación entre las propiedades magnéticas del arreglo de nanohilos y de la película, aunque con más similitudes a esta última.

Reuniendo todos estos resultados, podemos concluir que la componente magnética correspondiente al arreglo de nanohilos y la de la película en el nanocepillo están acopladas parcialmente, manifestando dos fases magnéticas bien diferenciadas e interactuantes entre sí. La película es dominante en la interacción en todos los ángulos excepto en $\theta = 0^\circ$, donde se imponen los nanohilos (lo cual coincide con la dirección de su eje de fácil magnetización).

Para evaluar si las contribuciones magnéticas del arreglo de nanohilos y de la película en M-Cep son proporcionales a los momentos magnéticos que aporta cada estructura, y por lo tanto a su masa (ya que ambas están compuestas por Ni), estimamos esta última a partir de los volúmenes aproximados para cada morfología. La película depositada tiene un espesor $e_p \approx 10 \mu\text{m}$ y una superficie S que es igual a la que ocupa el arreglo de nanohilos, por lo tanto su masa m_p se calcula como:

$$m_p = V_p \rho_{Ni} = e_p S \rho_{Ni},$$

donde V_p es el volumen que ocupa la película y ρ_{Ni} es la densidad del Ni. El arreglo de nanohilos tiene un largo $L \approx 35 \mu\text{m}$ y una porosidad del molde $P \approx 23\%$ (ver [Ec. 3.1](#) y [Tabla 5.1](#), de donde resulta que su masa m_{NH} es:

$$m_{NH} = V_{NH} \rho_{Ni} = L S P \rho_{Ni} \approx 0,8 m_p,$$

donde V_{NH} es el volumen que ocupan los nanohilos. Observamos que las masas de las dos estructuras son muy similares, y por lo tanto no es la cantidad de momentos magnéticos lo que define que la película sea magnéticamente dominante frente al arreglo de nanohilos, sino muy probablemente su morfología. Este resultado es interesante, ya que seguramente hay relaciones de masa en donde el arreglo de nanohilos tendrá un carácter dominante en el acople parcial, y proporciones intermedias que posibiliten ganar control sobre las propiedades magnéticas del sistema. Planeamos continuar esta investigación estudiando diferentes parámetros geométricos para el nanocepillo.

5.5. Aplicación como sensor

El funcionamiento de un sensor electroquímico se basa en las reacciones químicas que ocurren entre el electrodo de trabajo y los iones de un electrolito que contiene la sustancia a identificar. Muchas veces la medición es indirecta: no se detecta la sustancia en sí, sino alguna respuesta que es una consecuencia de la reacción química, por ejemplo una corriente eléctrica. La sensibilidad de estos dispositivos suele ser más alta mientras mayor es la superficie expuesta en el electrodo de trabajo, ya que al aumentar la cantidad de reacciones químicas se incrementa la señal colectada. En este sentido, las nanoestructuras tienen un gran potencial debido a que poseen una elevada relación de superficie/volumen, comparadas con objetos macroscópicos. La [Figura 5.8](#) muestra un sencillo ejemplo, exponiendo el contraste entre un electrodo formado por un arreglo ordenado de nanohilos de Ni y un objeto macizo de las mismas dimensiones, ambos alojados en un soporte y en presencia de un reactante. El área expuesta del arreglo de nanohilos supera en órdenes de magnitud a la del bloque de Ni.

Con este concepto nos propusimos desarrollar, en conjunto con las Dras. Marcela Rodríguez y Fabiana Gutierrez del INFIQC-UNC-CONICET, un electrodo para un sensor de etanol utilizando el nanocepillo de Ni. Existen antecedentes en la literatura del uso de este material para aplicaciones similares [93, 158–161], pero no con la morfología que proponemos. En particular, las colaboradoras mencionadas ya han estudiado un sensor de nanohilos de Ni dispersos en una matriz de carbono, consiguiendo una curva de calibración con una buena sensibilidad comparada con sensores macroscópicos [93]. Esta sensibilidad puede ser mejorada si se aumenta la densidad de superficie expuesta en el electrodo de trabajo por unidad de volumen.

Sabemos que el nanocepillo ordenado supera en este aspecto a los nanohilos dispersos en una matriz de carbono. Sin embargo, es necesario disolver la membrana de alúmina para conservar sólo la estructura de Ni, y esto genera una aglomeración de los hilos, como se observa en la [Figura 5.3 \(e\)](#). Como consecuencia, disminuye el área expuesta y por lo tanto la sensibilidad en la corriente generada por la reacción con el etanol. Para solucionar este problema planeamos “enderezar” los nanohilos, es decir orientarlos paralelos entre sí, mediante la aplicación de un campo magnético externo en la dirección perpendicular al plano de los hilos. El objetivo particular de esta investigación es comprobar el aumento de sensibilidad del nanocepillo en la reacción del etanol al aplicar el campo magnético. En el caso de que los resultados anteriores sean positivos, se prevé realizar la curva de calibración en un trabajo futuro.

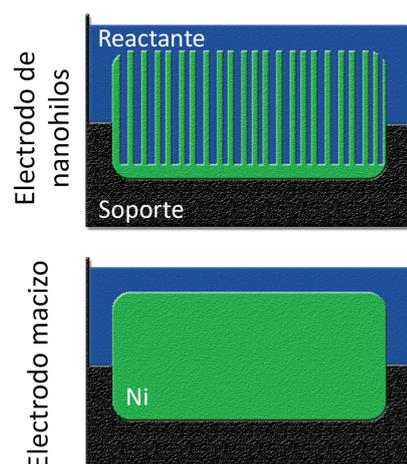


Figura 5.8. Comparación entre un electrodo de un arreglo nanohilos de Ni (arriba), contenido en un soporte y en presencia de un reactante, y otro similar pero macizo (abajo).

Para los experimentos electroquímicos construimos una celda especial, similar a la que se muestra en la [Figura 3.6](#), pero con algunos cambios. La base metálica se reemplazó por una de teflón, y para realizar la conexión eléctrica utilizamos una lámina de aluminio que sobresale del cuerpo de teflón y se atornilla entre el electrodo de trabajo (el nanocepillo) y la base. La cavidad de la celda es cónica, favoreciendo la circulación de iones en el electrolito (por lo que se puede prescindir del agitador mecánico), y termina en la parte más angosta con un diámetro de 2 mm. Para trabajar con mayor comodidad, utilizamos una tapa de teflón con orificios para los electrodos de trabajo y referencia. La [Figura 5.9](#) muestra (a) un esquema y (b) una fotografía del dispositivo. Como muestra seleccionamos un nanocepillo virgen, sin haber sido sometido a ningún tipo de medición o tratamiento posterior a la síntesis, de las mismas características que M-Cep pero sin la membrana de alúmina.

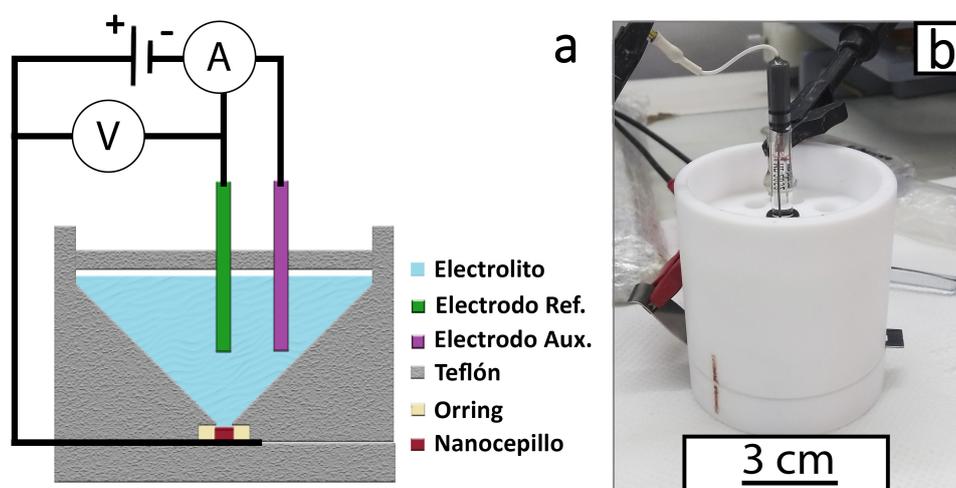


Figura 5.9. Celda electroquímica para experimentos de sensado: (a) esquema y (b) fotografía.

5.5.1. Calibración del campo magnético

Para poder orientar los nanohilos del nanocepillo en la dirección perpendicular al plano del arreglo es necesario un campo magnético suficientemente intenso y homogéneo, en magnitud y dirección. Si bien el volumen que ocupan los nanohilos es muy pequeño –tan solo el área expuesta de la membrana (del orden de 3 mm^2) por su espesor ($35 \text{ }\mu\text{m}$)–, el espacio que ocupa la celda electroquímica tiene dimensiones macroscópicas. Así, para llevar a cabo este experimento utilizamos unas bobinas de Helmholtz, que se caracterizan por la posibilidad de generar un campo magnético uniforme en su zona intermedia, en un volumen suficientemente grande.

La [Figura 5.10 \(a\)](#) es una fotografía de las bobinas de Helmholtz ubicadas a una distancia Δx entre ellas, con el origen del sistema de coordenadas cartesianas centrado entre las bobinas. Para generar un campo magnético H homogéneo, estas se conectaron de manera que el sentido de circulación de la corriente I fuera el mismo para ambos circuitos. En esta configuración, H resulta homogéneo y apunta en la dirección x , con una intensidad

que depende del valor de la corriente. Por medio de un gaussímetro se determinó la magnitud del campo magnético en función de la posición y para distintos valores de Δx e I . La Figura 5.10 (b) muestra un mapa espacial de H para $\Delta x = 5$ cm –la mínima distancia posible para que quepa la celda electroquímica– e $I = 2,0(1)$ A –la máxima corriente que soporta este circuito. El resultado del mapeo demuestra que el campo magnético H en esta configuración tiene un valor promedio de $6(1)$ mT y apunta en la dirección x . La mayor intensidad está en $z = 0$, es decir centrado en altura, y es allí donde se colocará la parte de la celda donde se ubica el nanocepillo.

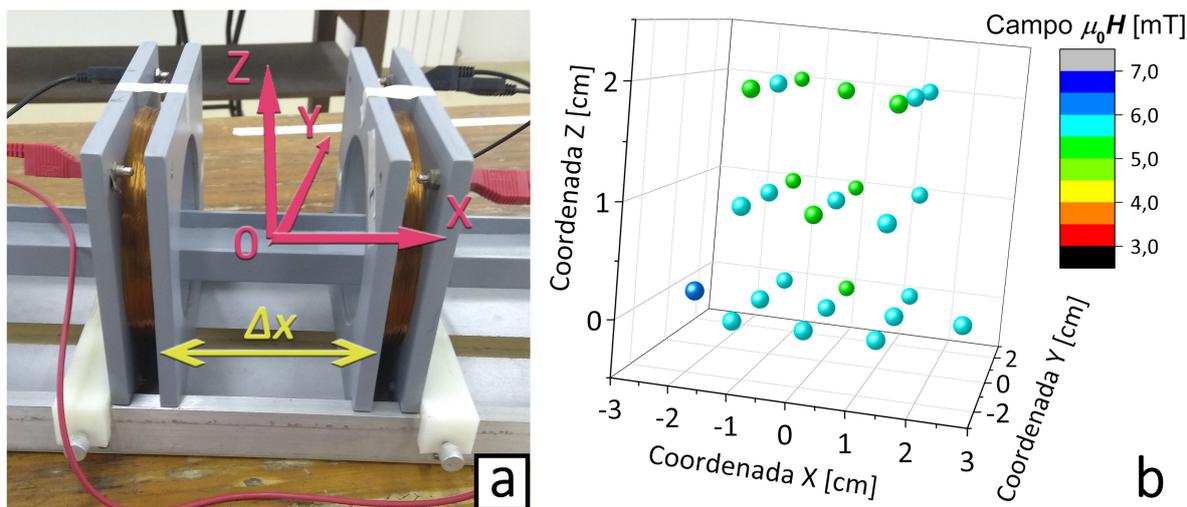


Figura 5.10. Calibración del campo magnético H en bobinas de Helmholtz. (a) Fotografía del sistema con indicación del sistema de coordenadas cartesianas centrado en el origen y la distancia Δx entre bobinas. (b) Mapa espacial del campo magnético en función de su intensidad para $\Delta x = 5$ cm y una corriente $I = 2,0(1)$ A.

5.5.2. Mediciones electroquímicas

Para realizar los experimentos electroquímicos utilizamos un equipo Autolab™ modelo 302 N, perteneciente al Departamento de Físico-Química del INFIQC. Las bobinas de Helmholtz fueron colocadas de manera vertical con la celda entre ellas y el nanocepillo centrado en la coordenada vertical. De esta forma, el campo magnético aplicado H es perpendicular a la película de Ni y al plano del arreglo de nanohilos. Es importante notar que el campo magnético H no tiene un efecto directo sobre la corriente asociado a la Ley de Lorentz, ya que la dirección del campo eléctrico generado entre los electrodos, y por lo tanto de la corriente, es prácticamente paralela a H . La Figura 5.11 muestra una fotografía de la configuración experimental.

Previamente a todos los estudios, realizamos una voltamperometría cíclica sobre la muestra en un electrolito soporte de NaOH 0,10 M con varias repeticiones, hasta que las reacciones de reducción y oxidación se estabilizaron. Allí observamos que el proceso de oxidación del Ni(OH)₂ (espontáneamente generado, según la Ec. 2.15) a NiOOH tiene lugar a un potencial $V \approx 0,6$ V (como se describe en las Ecs. 2.16 y 2.17), mientras que a $V = 0$ no

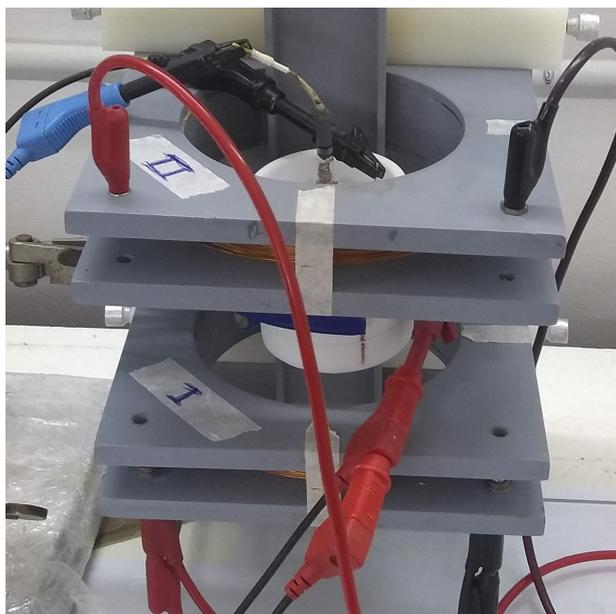


Figura 5.11. Montaje experimental para las mediciones electroquímicas.

ocurren procesos faradaicos (es decir que no se transfiere carga en el electrodo [162]), al igual que en el trabajo de Tettamanti *et al.* [93].

Las mediciones de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) fueron realizadas a temperatura ambiente en un rango de frecuencias entre 10 MHz y 10 mHz, con un potencial de trabajo de 0,550 V (vs. Ag/AgCl) y una perturbación de 10 mV. Utilizamos un electrolito soporte de NaOH 0,10 M que contenía EtOH 0,10 M (etanol). Todas las soluciones fueron preparadas con reactivos de grado analítico y agua ultra-pura con resistividad 18,2 M Ω cm.

La [Figura 5.12](#) muestra el diagrama de Nyquist bajo estas condiciones, en ausencia (cuadrados llenos) y presencia (círculos vacíos) del campo magnético externo H . Los espectros de impedancia fueron analizados con el programa Zview™, con un modelo de circuito $R_e(R_{tc}C_{dc})$, donde R_e y R_{tc} son las resistencias del electrolito y a la transferencia de carga, respectivamente, y C_{dc} es la capacidad de la doble capa, según se describe en el [Capítulo 2](#).

Los ajustes de los parámetros del circuito eléctrico permiten determinar que el valor de la resistencia R_{tc} se reduce 10 veces en presencia del campo H con respecto a la medición sin campo aplicado, desde aproximadamente 5000 a 500 Ω . Esto indica que el área efectiva para la reacción catalítica aumenta con H , lo cual se asocia con la alineación de los hilos por la fuerza magnética, haciendo más eficiente la actividad catalítica del sistema frente al etanol.

Para obtener más información acerca del comportamiento electroquímico del nanocepillo de Ni, se realizó una medición de Espectroscopía de Capacitancia Electroquímica (ECS), para evaluar el efecto del campo magnético externo en la capacitancia del sistema y relacionar estos resultados con los de EIS. Las mediciones de impedancia fueron realizadas en un electrolito soporte de NaOH 0,1 M en dos potenciales de trabajo: 0,000 V, donde no ocurren

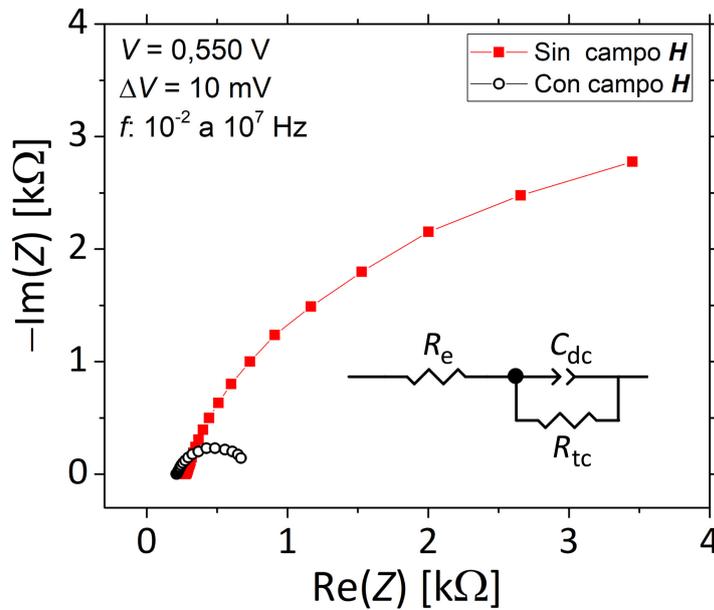


Figura 5.12. Diagrama de Nyquist para mediciones en un electrolito soporte de NaOH 0,10 M con EtOH 0,10 M, en ausencia (cuadrados llenos) y presencia (círculos vacíos) de un campo magnético aplicado. El voltaje usado es 0,550 V y la perturbación, 10 mV. Las frecuencias medidas están en el rango desde 10 MHz hasta 10 mHz. El circuito $R_e(R_{tc}C_{dc})$ es el modelo empleado para efectuar los ajustes.

procesos faradaicos, y 0,600 V, donde el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se oxida y produce NiOOH . El rango de frecuencias de las mediciones fue desde 1 MHz hasta 0,1 mHz.

En el potencial 0,000 V, donde no ocurren procesos faradaicos, la capacidad debería ser mínima, mientras que para $V = 0,600 \text{ V}$ esperamos que la capacidad de los nanohilos de Ni sea máxima. La [Figura 5.13](#) muestra los datos procesados para los potenciales de (a) 0,000 V y (b) 0,600 V.

El análisis de los resultados demuestra que cuando se aplica el campo H , la capacitancia del nanocepillo aumenta. En este sistema, como el único material conductor es el Ni, el incremento de capacitancia sólo puede significar que se generó una mayor área electroquímicamente activa. Esto refuerza nuestra hipótesis de que los hilos se ordenan alineándose con el campo externo, separando los cúmulos que se observan en ausencia de campo ([Figura 5.3 \(e\)](#)) y resultando en una mayor superficie expuesta. Como consecuencia del aumento de área electroquímicamente activa, la resistencia a la transferencia de carga se reduce en presencia del campo magnético y el sistema se vuelve más sensible a la detección de la corriente. Por otro lado, y de acuerdo a lo esperado, el efecto se magnifica cuando el potencial es 0,600 V.

Destacamos que el aumento en la eficiencia de la reacción catalítica del etanol bajo la influencia del campo magnético ha tenido lugar para una intensidad de H relativamente baja, de apenas 6 mT. La saturación magnética de este nanocepillo de Ni ocurre después de los 300 mT (ver [Figura 5.5](#)); para ese valor la magnetización M de los nanohilos será máxima en la dirección de H , y por lo tanto la fuerza magnética será mucho más efectiva. Planeamos

continuar estos experimentos utilizando campos magnéticos de mayor intensidad.

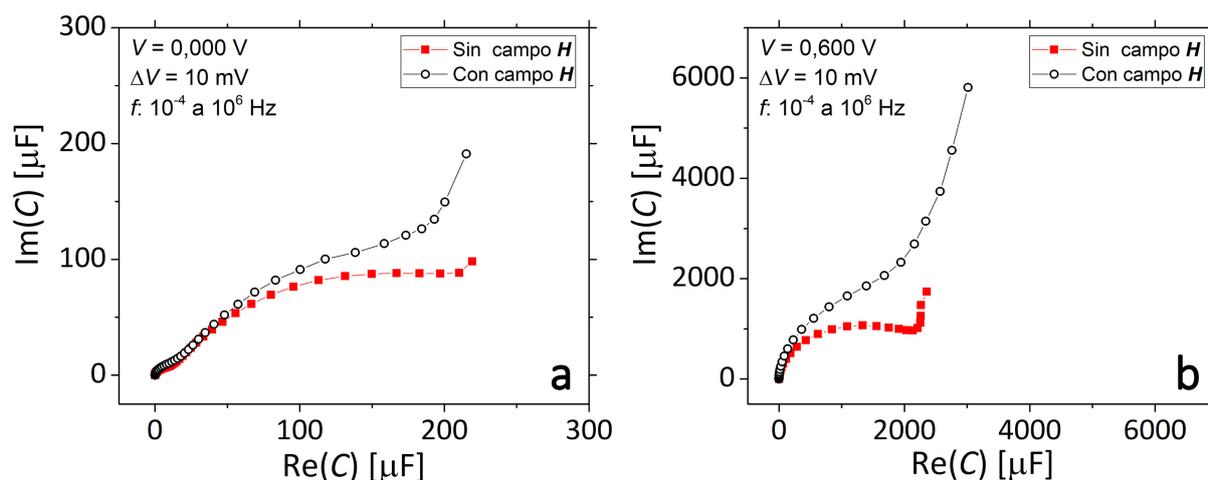


Figura 5.13. Mediciones de capacitancia ECS para potenciales de trabajo de (a) 0,000 V y (b) 0,600 V. La perturbación del potencial en ambos casos es 10 mV, y el rango de frecuencias va desde 1 MHz hasta 0,1 mHz. Los experimentos fueron realizados en ausencia (cuadrados llenos) y presencia (círculos vacíos) de un campo magnético externo.

5.6. Conclusiones

Logramos sintetizar un nanocepillo de Ni formado por estructuras heterogéneas del mismo material: un arreglo ordenado de nanohilos y una lámina continua sobre ellos. Observamos que entre ellas se genera un acople parcial y que la película tiene un comportamiento dominante en la respuesta magnética del nanocepillo en todos los ángulos salvo en $\theta = 0^\circ$ (con el campo aplicado paralelo a los nanohilos). Con un cálculo sencillo, dedujimos que la influencia de cada componente magnética no se debe a la cantidad de momentos magnéticos que posee sino muy probablemente a su morfología. Proyectamos variar los parámetros geométricos para estudiar la interacción entre las dos morfologías y ganar control sobre las propiedades magnéticas del sistema.

Por otro lado, planteamos una aplicación electroquímica para utilizar el nanocepillo como sensor de etanol, lo cual no está reportado en la literatura según nuestro conocimiento, y evaluar su sensibilidad en ausencia y presencia de un campo magnético externo. Realizamos distintos tipos de mediciones y confirmamos que la presencia de un campo magnético externo mejora la eficiencia del sistema, lo cual se debe a que los nanohilos se alinean de manera paralela por la fuerza magnética y ofrecen mayor área. Como perspectiva, seguiremos trabajando sobre esta aplicación para garantizar repetitividad, definir con más precisión los parámetros del sistema, evaluar la eficiencia catalítica con campos magnéticos aplicados de mayor intensidad y realizar una curva de calibración.

Propiedades de transporte eléctrico en nanohilos de Ni

6.1. Introducción

El estudio de las propiedades de transporte eléctrico en nanohilos individuales de Ni fue posible gracias a dos estancias de investigación en el grupo “Division of Superconductivity and Magnetism”, en la Universidad de Leipzig, Alemania, liderado por el Dr. Pablo D. Esqui-nazi. En la primera (2015) aprendí la técnica de litografía para contactar nanohilos y cómo medir propiedades de transporte eléctrico. Con ese conocimiento proyectamos un estudio de nuestros nanohilos de Ni, que fue concretado por la Dra. Paula Bercoff cuando visitó el laboratorio alemán en 2018.

En los experimentos que realizamos sobre un nanohilo de Ni puro, observamos un comportamiento no lineal de la corriente I en función del voltaje V , muy similar a la forma de la polarización inversa en un diodo Schottky. Como el Ni es un material conductor, preveíamos otro tipo de comportamiento eléctrico (lineal). Los resultados de las curvas $I - V$ indican que en el sistema habría interfaces del tipo conductor-semiconductor, lo que nos llevó a la hipótesis de que el hilo de Ni posee una delgada capa de óxido (NiO) en su superficie, como ocurre en otros casos de nanohilos de Ni [163, 164] y en otros sistemas del mismo material [165–169].

Los diodos tipo Schottky en la actualidad son muy requeridos para fabricar sensores nanométricos de hidrógeno [170–172], luz ultravioleta [172–174] o moléculas biológicas [172, 175], por citar algunos ejemplos. La posibilidad de generar un diodo de este tipo con un nanohilo ferromagnético de Ni despertó nuestro entusiasmo ante la perspectiva de combinar las propiedades magnéticas con las de transporte eléctrico. Otros autores trabajan con nanohilos e interfaces Ni/NiO [163, 164], pero obtienen resultados muy distintos a los nuestros y entre sí. Nuestra investigación entonces se reorientó a una caracterización de las barreras de Schottky en el nanohilo de Ni/NiO con distintos campos magnéticos aplicados a temperatura ambiente (300 K).

Lo que concluimos de este estudio preliminar es que nuestro sistema impide el paso de

corriente en ambos sentidos en un amplio rango de voltajes (aproximadamente -11 a 11 V), lo que podría representarse por un circuito en serie con dos diodos tipo Schottky en dirección opuesta.

Krishnan *et al.* trabajaron con películas delgadas de Ni/NiO y obtuvieron un comportamiento parecido al de nuestro nanohilo aunque con voltajes de ruptura mucho más bajos (del orden de 1 V). Describieron estas propiedades de transporte en función del espesor de la capa de óxido de Ni para un rango entre aproximadamente 1 y 3 nm. Tras medir este parámetro en nuestro nanohilo encontramos un valor de $8(2)$ nm, fuera del rango citado. De acuerdo a la relación entre el voltaje de ruptura y el espesor de la capa de NiO observadas tanto en nuestra investigación como en la de Krishnan *et al.*, encontramos que el voltaje de ruptura aumenta de manera acelerada con el espesor de la capa de óxido para valores relativamente altos de este parámetro, lo cual consideramos razonable.

Los recursos con que contamos para esta investigación fueron limitado, por lo que los resultados que presentamos son una primera aproximación para entender qué ocurre en estos nanohilos de Ni que poseen barreras de tipo Schottky. La perspectiva es continuar la investigación de este sistema en colaboración con el grupo de Leipzig, replicando las mediciones en otros nanohilos, midiendo a más temperaturas y en otra configuración de campo aplicado (perpendicular al nanohilo).

6.2. Preparación del sistema

Con el objetivo de obtener nanohilos aislados, durante mi estancia en Madrid fabriqué un arreglo de nanohilos con diámetro $d = 110(10)$ nm y largo $L \approx 40$ μm por el método de electrodeposición DC (como se describe en el [Capítulo 3 - Sección 3.2](#)), en membranas propias de alúmina porosa sintetizadas por la técnica denominada anodizado fuerte [176]. Los nanohilos fueron liberados del molde según el protocolo habitual (ver [Capítulo 3 - Sección 3.3](#)), durante el cual es posible que en la superficie de cada hilo se haya generado una capa pasiva de óxido de níquel.

Para aislar y contactar un único nanohilo, sonicamos los hilos contenidos en un eppendorf para lograr una dispersión homogénea en el etanol y luego colocamos una gota de esa solución sobre un sustrato de Si/SiN CrysTec™. Posteriormente iniciamos un proceso de foto-litografía, identificando en primer lugar un nanohilo que estuviera aislado y luego cubriendo todo el sustrato con un polímero muy sensible a la luz. A continuación, siguiendo las coordenadas que habíamos identificado para el nanohilo sobre el sustrato, diseñamos una máscara con el patrón de cuatro contactos a lo largo del hilo y lo irradiamos con electrones en un microscopio SEM, removiendo el polímero de esa región. El siguiente paso consistió en cubrir toda la muestra con Au por *sputtering*, tanto el diseño de los contactos como el espacio restante (donde aún había polímero). Por último disolvimos este material orgánico con un tratamiento químico que no atacaba al oro, causando que sólo el metal que no estaba en contacto directo con el sustrato de silicio quedara sin adhesión, para finalmente remover-

lo a través de sucesivos lavados. De esta manera, quedan impresos sobre el nanohilo los contactos de Au. La Figura 6.1 (a) es una fotografía de esta configuración, donde el sustrato se ve de color marrón, el oro en un tono amarillo y el nanohilo negro, ubicado en el centro y atravesado por los cuatro contactos. En (b) se observa una imagen SEM de un nanohilo típico fabricado por el mismo proceso. Sobre la punta del hilo se amplía la imagen, permitiendo apreciar la superficie lisa y sin ramificaciones.

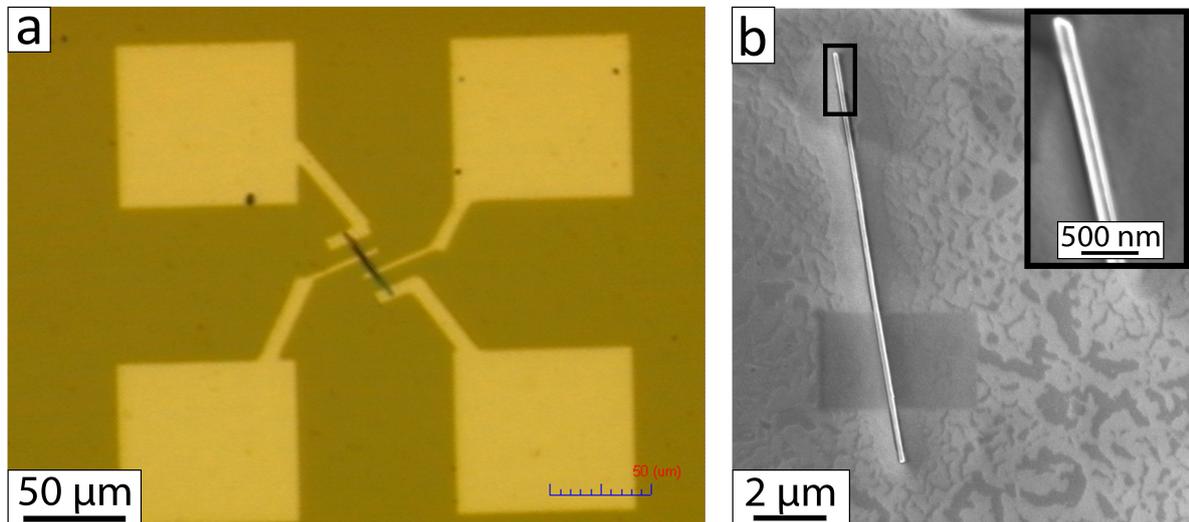


Figura 6.1. Nanohilo individual de Ni. (a) Fotografía de la configuración experimental. El nanohilo (negro) está sobre un sustrato (marrón) con contactos de oro (amarillo). (b) Imagen SEM de un nanohilo típico fabricado en el molde de anodizado fuerte, con un acercamiento sobre la punta del hilo, donde se aprecia que la superficie es lisa y sin ramificaciones.

6.3. Mediciones $I - V$

Antes de realizar las medidas de corriente I en función del voltaje V comprobamos la conductividad de los cuatro contactos para verificar que estuvieran sanos. En el caso de este nanohilo, sólo dos resultaron en buenas condiciones, siendo la distancia entre ellos $(11 \pm 1) \mu\text{m}$, por lo que la medición se realizó a dos puntas en vez de a cuatro. La corriente máxima que circula por el circuito es un parámetro muy importante, pues valores demasiado altos causan la explosión de los hilos, dada su pequeña sección transversal. Después de varias de estas experiencias con distintos nanohilos, determinamos que $I = 20\text{--}30 \text{ nA}$ es la máxima corriente estable.

Las mediciones de transporte eléctrico $I - V$ fueron llevadas a cabo en un SQUID Quantum DesignTM con cabezal para medir resistencia eléctrica, aplicando campos magnéticos externos $\mu_0 H$ con intensidades de hasta 500 mT. El nanohilo fue orientado de tal manera que este campo fuera paralelo a su eje. La temperatura de trabajo fue 300 K y la corriente eléctrica a través del nanohilo se midió en ambos sentidos, aplicando voltajes con distinta polaridad.

Los resultados de las curvas $I - V$ se muestran en la Figura 6.2, (a) en el rango completo de voltajes y (b) en una ampliación para potenciales altos. Las amplitudes de campo magnético utilizadas fueron $\mu_0 H = 0, 25, 50, 100, \text{ y } 500 \text{ mT}$.

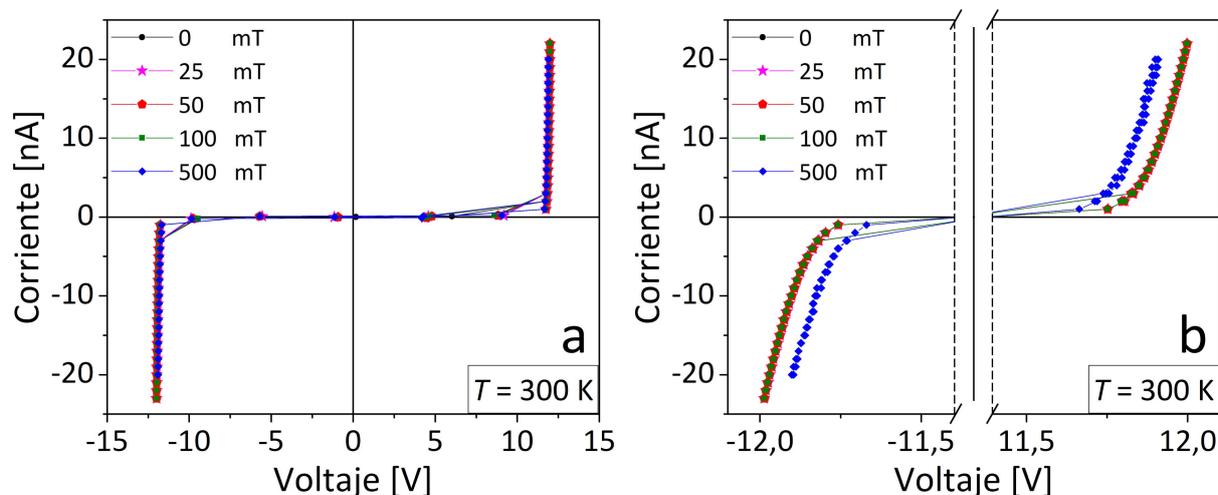


Figura 6.2. Curvas $I - V$ para distintas amplitudes de campo magnético $\mu_0 H$, paralelo al eje del nanohilo. (a) Rango completo de potenciales. (b) Ampliación de la escala a potenciales altos.

En todos los casos obtuvimos el mismo comportamiento: la corriente es prácticamente nula hasta un voltaje aplicado que ronda los $\pm 11,5 \text{ V}$, denominado “voltaje de ruptura” V_R , y luego aumenta en intensidad de manera no lineal. La curva (en ambos sentidos de corriente) se asemeja a la que describe un diodo cuando se aplica un voltaje opuesto a su polaridad (ver Figura 2.7). Por otro lado, la respuesta al campo magnético externo no es lineal, registrando una reducción en V_R luego de que la intensidad de $\mu_0 H$ supera un umbral (entre 100 y 500 mT).

6.4. Discusión

A partir de los resultados de las mediciones de transporte eléctrico en este nanohilo surge el interrogante de cómo explicar el comportamiento no lineal de la corriente en un hilo de Ni, metálico y *conductor*.

Sin duda, el sistema completo no es un conductor. Hay algún elemento en el circuito que es el responsable de este comportamiento no lineal de la corriente. Es posible que desde la liberación de los nanohilos del molde hasta la elección y el contacto de un nanohilo individual, se haya generado una capa de óxido en su superficie. En ese caso, el circuito eléctrico podría representarse como en la Figura 6.3. Allí el nanohilo de Ni está entre los contactos de Au (ver Figura 6.1 (a)) y la corriente va del polo positivo (+) al negativo (-), realizando un recorrido Au–NiO–Ni–NiO–Au. De esta manera, aparecen interfaces simétricas entre los metales (Au y Ni) y el óxido (NiO).

Otros autores han investigado propiedades similares en sistemas que incluyen nanohilos

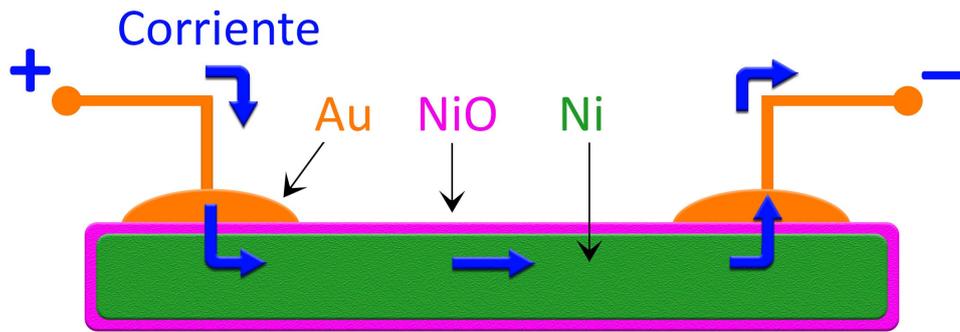


Figura 6.3. Esquema del flujo de corriente en un nanohilo aislado de Ni con una capa superficial de óxido NiO a través de contactos de Au.

de Ni. Zhang *et al.* [163] fabricaron nanohilos de este material con diámetros de 50 nm, en moldes de AAO formados por un segmento de Ni y otro de Cu. Para generar una capa de óxido de níquel en la interfaz Ni–Cu, realizaron tratamientos térmicos adecuados y obtuvieron una capa muy delgada en función del tiempo del proceso (de 2 a 12 nm). Los resultados de sus mediciones $I - V$ son muy distintos a las nuestros, observando un comportamiento no lineal pero con un salto de la corriente menos abrupto y alcanzando $I = 20$ nA con tan sólo 1 V (en nuestro caso son necesarios más de 11 V).

Luo *et al.* [164] trabajaron con nanohilos de Ni de 300 nm de diámetro y les realizaron un tratamiento térmico que oxidó su superficie, generando una capa cristalina de NiO de 55 nm de espesor, con una fuerte textura cristalográfica en la dirección (200). Contactaron individualmente uno de estos nanohilos y midieron curvas $I - V$, obteniendo un comportamiento óhmico (lineal). Atribuyen este efecto a la cristalinidad del óxido.

En nuestro caso podemos descartar la formación de una estructura cristalina altamente orientada del NiO, por un lado por el tipo de respuesta de la corriente que medimos, y además por el proceso poco energético mediante el cual se oxidó el Ni, simplemente reposando por un largo tiempo a temperatura ambiente. Varios autores coinciden

en que el óxido de níquel es un material semiconductor de tipo p (debido a las vacancias de Ni), con un valor de energía de 3,6–4,1 eV entre la banda conductora y la de valencia [164, 177, 178]. Por lo tanto, lo que esperamos en nuestro sistema es que en cada interfaz metal-óxido haya una barrera tipo Schottky. Como el recorrido de la corriente es simétrico (y también el resultado de las curvas $I - V$), un circuito equivalente podría consistir en una resistencia efectiva que representa una suma en serie de la de cada material (Au, Ni, NiO) y dos diodos de Schottky iguales y enfrentados, como se muestra en la Figura 6.4. De esta manera, la carga eléctrica no puede transmitirse en ninguna dirección a menos que se supere el voltaje de ruptura de los diodos, y en ese caso el comportamiento será no-lineal y dominado por las barreras Schottky.



Figura 6.4. Modelo de circuito para el nanohilo de Ni/NiO con contactos de Au, compuesto por una resistencia equivalente y dos diodos de Schottky iguales y enfrentados.

Si bien la teoría para las barreras de energía tipo Schottky es compleja y modelar el efecto completo de todas las interfaces sobre la corriente puede ser muy complicado, en esta investigación planteamos una aproximación relativamente simple, en donde suponemos que habrá una barrera de energía efectiva Φ_{B-ef} en el circuito, simétrica y que involucre las barreras de Schottky en cada interfaz metal (M)–semiconductor (SC) Φ_{B-i} , donde el subíndice i indica qué juntura se tiene en cuenta.

La Figura 6.5 (a) muestra un diagrama de energía del sistema en equilibrio ($V = 0$). El número i asignado a cada interfaz se encuentra entre material y material. La energía de Fermi E_F (línea negra) es la misma en todos los puntos. La banda de conducción (línea azul) para el NiO, con energía E_C , se curva en las interfaces. Como el NiO es un semiconductor tipo p , sería más correcto realizar un análisis con la banda de valencia y el transporte de cargas positivas (huecos), pero trabajar con electrones resulta más sencillo y el diagrama es equivalente. Las barreras de Schottky Φ_{B-i} dependen de cada material y su entorno, y no varían con el voltaje aplicado. Los potenciales de construcción (*built-in potentials*) V_{bi-i} , en cambio, sí dependen de este último factor. A partir de la simetría del sistema, pueden realizarse algunas aproximaciones, como que $\Phi_{B-1} \approx \Phi_{B-4}$ y $\Phi_{B-2} \approx \Phi_{B-3}$, pues los materiales de las interfaces son los mismos, pero la igualdad no es estricta ya que los entornos pueden variar. El mismo razonamiento es válido para los valores de V_{bi-i} .

La Figura 6.5 (b) plantea este diagrama cuando se aplica una diferencia de potencial V entre los contactos de Au. La energía de Fermi ahora dependerá de cada material (E_{F-i}), y lo que podemos afirmar con certeza es que la diferencia de energía para un electrón entre los polos del potencial será eV , donde e es la carga del electrón. En nuestro modelo proponemos que la energía de Fermi será constante en cada región homogénea, por lo que habrá pequeños saltos de energía en cada interfaz. Los valores de Φ_{B-i} permanecen inalterados, pero los de V_{bi-i} sí se modifican y los representamos con variables primadas V'_{bi-i} . Debido a estos cambios relativos de las energías es que los electrones pueden superar las barreras de las interfaces cuando el voltaje aplicado alcanza cierto valor crítico V_R , generando una corriente neta.

Krishnan *et al.* estudiaron un sistema de películas delgadas Ni–NiO–Cr/Au [179], y reportaron resultados similares a los nuestros, con una asimetría en el voltaje de ruptura que se origina en las distintas interfaces Ni–NiO y NiO–Cr/Au. La ecuación con la que modelan la corriente es la siguiente:

$$J = \left(\frac{6,2 \times 10^{10}}{\Delta S^2} \right) \left\{ \left(\Phi \cdot e^{-1,025 \cdot \Delta S \cdot \sqrt{\Phi}} \right) - \left[(\Phi + eV) e^{-1,025 \cdot \Delta S \cdot \sqrt{\Phi + eV}} \right] \right\},$$

donde J es la densidad de corriente, ΔS es un espesor efectivo de la barrera (capa de NiO) y Φ es el valor de energía promedio de esta barrera. Los parámetros ΔS y Φ a su vez dependen de S , el espesor real del óxido de Ni, Φ_1 y Φ_2 , las barreras de energía en las interfaces Ni–NiO y NiO–Cr/Au, respectivamente.

En nuestro caso carecemos de otro tipo de mediciones que nos ayuden a conocer los

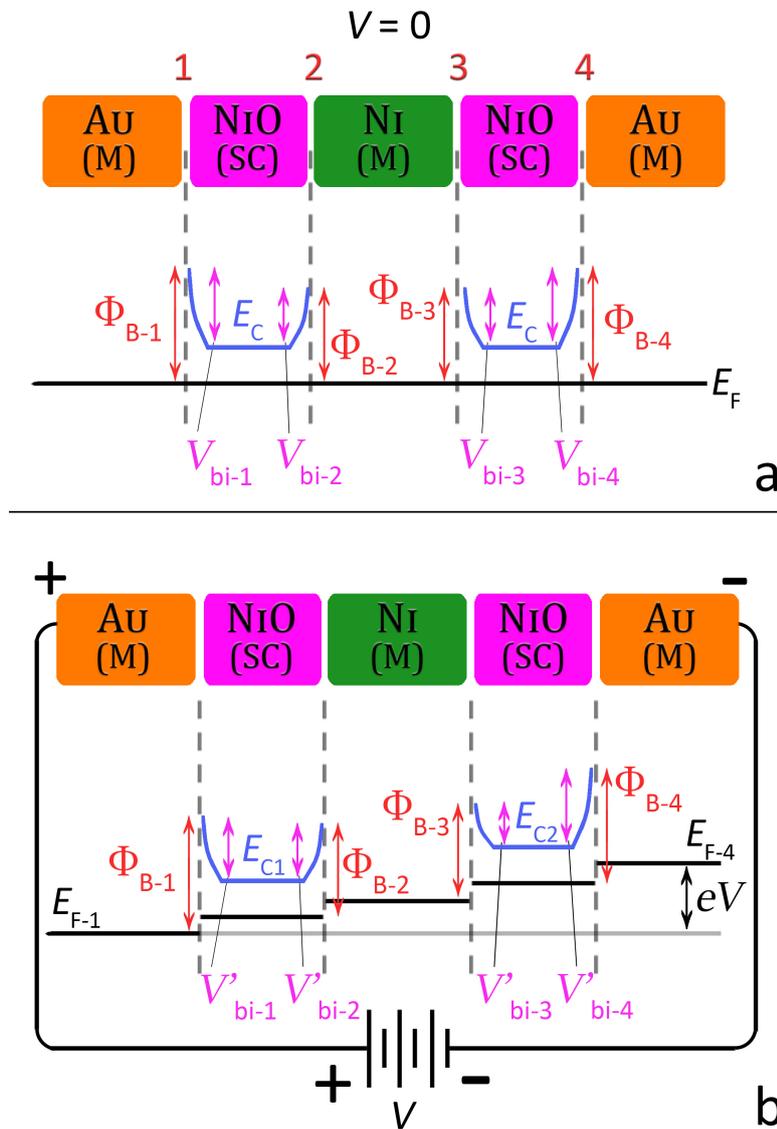


Figura 6.5. Diagrama de energía propuesto para interpretar el circuito del nanohilo de Ni/NiO con contactos de Au. (a) Situación de equilibrio ($V = 0$). (b) Voltaje V aplicado entre los dos contactos de Au.

valores de los distintos parámetros, además de que en nuestro nanohilo hay cuatro barreras de Schottky y no sólo dos como en el trabajo de Krishnan *et al.* Sin embargo, podemos basarnos en sus resultados como una primera aproximación, ya que ambas investigaciones comparten la misma forma para las curvas de la corriente y tienen en común una capa de NiO como material semiconductor. En el trabajo de Krishnan *et al.*, se midieron cinco valores del voltaje de ruptura V_R en función del espesor de la capa de óxido (determinada con mediciones en un microscopio electrónico), obteniendo una relación aproximadamente lineal en un rango de V_R entre 1,0 y 3,5 V para espesores entre 0,9 y 3,2 nm, respectivamente. Si extrapolamos estos resultados de manera lineal para obtener $V_R \approx 11,5$ V, el espesor de la capa de óxido necesaria para generar este potencial es aproximadamente 15–16 nm.

Para determinar la capa de óxido de Ni en nuestro nanohilo, realizamos estudios de microscopía TEM en un microscopio Hitachi™ HU-11C, con una energía máxima de 200 keV, del Laboratorio de Microscopía Electrónica (INTEMA, CONICET). Las imágenes tomadas

corresponden a distintos ejemplares del mismo arreglo de nanohilos del cual se tomó el nanohilo contactado por litografía, y por lo tanto con características similares. Las Figuras 6.6 (a) y (b) presentan imágenes representativas enfocadas a lo largo y en la punta de un nanohilo, respectivamente. Es posible distinguir una capa superficial con distinto contraste, indicada con flechas, y que asociamos al óxido de Ni.

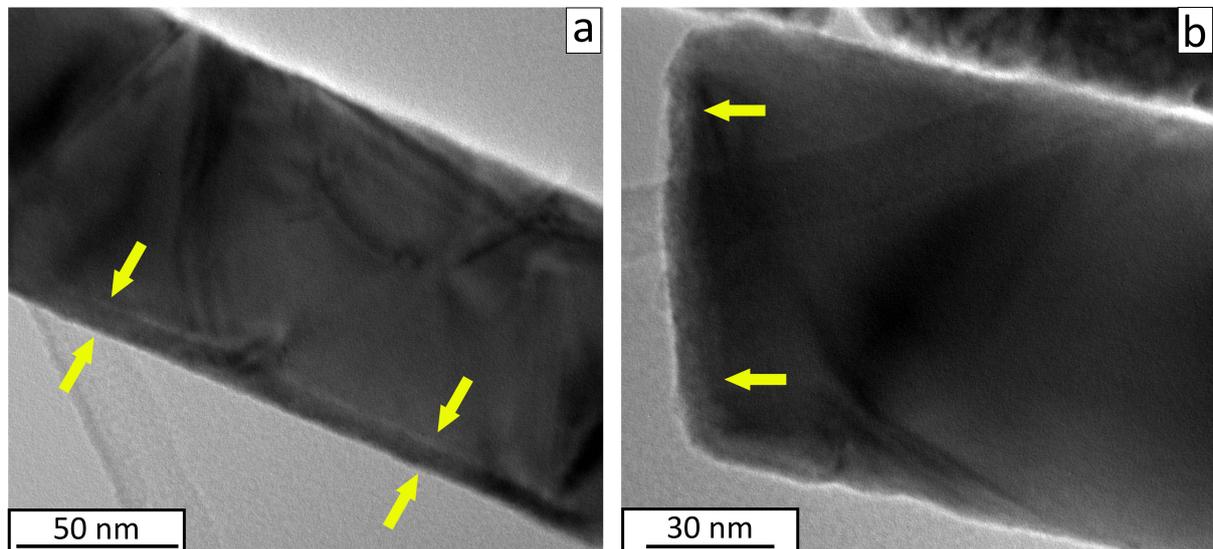


Figura 6.6. Imágenes TEM de nanohilos de Ni similares al empleado en las mediciones de transporte, focalizadas (a) a lo largo y (b) en la punta de la estructura. Las flechas en cada imagen indican la localización de la capa de óxido de Ni, en contraste con el resto del nanohilo de Ni.

De un análisis estadístico de varias imágenes, obtenemos que el espesor promedio de la capa de óxido de Ni es 8(2) nm, fuera del rango medido por Krishnan *et al.* Este valor es menor que el esperado según la extrapolación (15–16 nm), o visto desde otro enfoque: para un espesor de 8(2) nm se proyecta linealmente un voltaje de ruptura de 6(2) V, en discrepancia con los $\sim 11,5$ V medidos experimentalmente. Sin embargo, encontramos más razonable que la relación entre el voltaje de ruptura y el espesor de la capa de óxido no sea lineal en todo el rango de espesores sino que crezca de manera acelerada, por ejemplo exponencial, para valores de espesor cada vez mayores. De esta manera, consideramos este resultado consistente con los altos voltajes de ruptura encontrados en nuestro sistema.

Por otro lado, la influencia del campo magnético $\mu_0 H$ (a lo largo del nanohilo) en el voltaje de ruptura V_R es muy interesante y no hemos encontrado investigaciones al respecto. Las mediciones que tenemos hasta el momento necesitan más detalle en la región de interés del potencial, pero alcanzan para suponer que la energía magnética altera las barreras de Schottky del sistema, probablemente en el material ferromagnético (Ni) con mayor intensidad, reduciendo la resistencia efectiva del sistema cuando la magnitud del campo aplicado supera un valor mínimo. Este efecto de magneto-resistencia es coherente con las observaciones realizadas para el Ni macroscópico, en donde el valor de corriente aumenta cuando se aplica un campo magnético paralelo [131].

6.5. Conclusiones

Sintetizamos nanohilos de Ni con diámetro de aproximadamente 110 nm y los seleccionamos individualmente para fabricar circuitos eléctricos a través de contactos de Au realizados por litografía óptica. Medimos las curvas de corriente en función del voltaje aplicado para distintas intensidades de campo magnético $\mu_0 H$, aplicado a lo largo del eje del nanohilo, con intensidades de hasta 500 mT. Observamos que la corriente presenta un comportamiento no lineal y simétrico en todas las configuraciones de campo, con un voltaje de ruptura V_R a partir del cual se activa el transporte de carga eléctrica y que ronda los 11,5 V. El efecto del campo magnético es una reducción no lineal de V_R cuando la intensidad de $\mu_0 H$ supera un valor umbral, que está entre 100 y 500 mT.

Para explicar el comportamiento del sistema suponemos que el nanohilo de Ni tiene una capa de óxido en su superficie, originando interfaces del tipo metal–semiconductor. De esta manera, el circuito eléctrico se puede representar como una resistencia equivalente (correspondiente a la suma en serie de aquellas de cada material) y dos diodos de Schottky iguales y enfrentados, los cuales impiden el paso de corriente para valores de voltaje menores que el potencial de ruptura. Propusimos un modelo sencillo para el diagrama de energía de este sistema y su comportamiento bajo un voltaje aplicado.

Investigaciones en sistemas similares al nuestro proponen modelos para relacionar el voltaje de ruptura en función del espesor de la capa de óxido. En particular, un trabajo reporta una relación lineal entre estas dos características para un rango de espesores entre aproximadamente 1 y 3 nm. En nuestro sistema determinamos que el espesor promedio de la capa de óxido es de 8(2) nm y el voltaje de ruptura es mayor que el pronosticado por una extrapolación lineal del modelo propuesto en el trabajo citado (11 V vs. 6 V). Encontramos este resultado razonable ya que esperamos que el voltaje de ruptura crezca de manera acelerada con el espesor de la capa de óxido para valores mayores de este parámetro.

Por otra parte, los resultados magnéticos son muy interesantes y no se han reportado investigaciones de este tipo hasta el momento. Las observaciones macroscópicas en el Ni demuestran que cuando un campo magnético se aplica en dirección paralela a la corriente, esta aumenta su intensidad. Este efecto de magneto-resistencia sugiere que en nuestro sistema el campo magnético ayuda a reducir las barreras energéticas en las interfaces metal-semiconductor, seguramente con mayor intensidad en aquellas que posean Ni.

Los resultados de esta investigación son en muchos aspectos preliminares, pero alcanzan para obtener conclusiones interesantes y plantear interrogantes novedosos. Como perspectiva planeamos desarrollar un estudio más completo en colaboración con el grupo de Leipzig, reproduciendo las mediciones $I-V$ en otros nanohilos de las mismas características y agregando otras condiciones de campo magnético: mayor intensidad y otras direcciones de aplicación con respecto al eje del nanohilo.

Parte 3:
Nanohilos de aleaciones metálicas

Propiedades magnéticas de arreglos de nanohilos de Ni-Fe con distintas fases cristalinas

7.1. Introducción

Las distintas fases cristalinas de la aleación Ni-Fe aparecen principalmente en el núcleo de la Tierra, los meteoritos y los aceros. Hay tres composiciones de la aleación (llamadas *permalloys* [132]) que son de interés técnico por sus propiedades magnéticas a nivel macroscópico. Cuando el contenido de níquel es cercano al 78 at. %, la magnetostricción y la anisotropía magneto-cristalina son prácticamente nulas y conllevan a una elevada permeabilidad inicial. Para las composiciones Ni 65 at. % y 50 at. %, los *permalloys* muestran una fuerte respuesta al tratamiento térmico con campo magnético aplicado, y en el caso de la aleación equiatómica la polarización de saturación es muy alta ($J_S \approx 1,6$ T), originando ciclos de histéresis con mucha cuadratura.

Estas propiedades magnéticas especiales también son esperadas en materiales nanoestructurados con las mismas composiciones, aunque con posibles modificaciones de acuerdo a la morfología y los efectos de confinamiento. En el caso particular de los arreglos de nanohilos, cuando se los compara con las tradicionales ferritas de alta frecuencia, la polarización de saturación y la anisotropía de forma resultan mayores, lo que puede generar una permeabilidad inicial más elevada. Algunas aplicaciones en que se los elige por sus propiedades mejoradas son los dispositivos de alta frecuencia o aquellos basados en el movimiento de paredes magnéticas [180, 181]. Distintos autores que utilizan este tipo de nanoestructuras reportan varias herramientas para controlar la anisotropía magnética, por ejemplo a través de la estructura cristalina de los nanohilos [182], su composición [183] o el acoplamiento por intercambio en el arreglo [184].

Actualmente, se acepta que la mayoría de las propiedades físicas de las aleaciones macroscópicas de Ni-Fe son condicionadas por la coexistencia y el intercambio entre la configuración espacial de los átomos y el orden magnético [185]. Por esta razón, la composición

atómica de la aleación y la existencia de distintas fases cristalinas son aspectos claves para el diseño del material [110]. En el caso de los nanohilos, también se deben tener en cuenta características como el diámetro, el largo y el tamaño de grano [38].

La versión aceptada del diagrama de fase de la aleación Ni-Fe [186] contiene una solución sólida con fase γ (*fcc*) que se extiende a altas temperaturas ($T > 900$ °C) desde el γ -Ni puro hasta el γ -Fe puro. Para temperaturas más bajas, se esperan otras fases cristalinas: α (*bcc*) si el contenido de Fe es muy alto y γ' -L1₂ si el de Ni está alrededor del 75 at. % (Ni₃Fe). Para la composición equiatómica (NiFe), se ha encontrado la fase ordenada γ'' -L1₀ en especímenes de meteoritos [187]. Como la difusión de un átomo de Ni en la red cristalina de Ni-Fe a 300 °C puede tomar más de 10⁴ años para avanzar tan sólo una distancia atómica [187], la evolución de la fase desordenada γ -A1 a la ordenada γ'' -L1₀ sólo es posible bajo condiciones de enfriamiento extremadamente lento (millones de años), las cuales se dan naturalmente en aleaciones en meteoritos, pero resultan inaccesibles en un laboratorio.

La motivación de esta investigación fue sintetizar arreglos de nanohilos de la aleación Ni-Fe con distintas composiciones, explorando las propiedades magnéticas que se derivan de ellas. En este trabajo fabricamos cinco arreglos de nanohilos con diámetro $d \approx 20$ nm por el método de electrodeposición AC en moldes de AAO, con morfología rugosa y ramificada para todas las muestras que contienen Ni, y más lisa y regular para los nanohilos de hierro puro. Las composiciones elementales estudiadas fueron Ni_xFe_{100-x}, $x = 100, 82, 47, 7$ y 0. Determinamos la estructura cristalina para cada muestra, el parámetro de red y el tamaño de grano, que resultó pequeño en todos los casos, pero ligeramente mayor en el arreglo de hierro puro. El método de síntesis que utilizamos dio origen a fases cristalográficas no reportadas hasta el momento en sistemas de nanohilos, como en el caso del arreglo con composición prácticamente equiatómica Ni₄₇Fe₅₃, en el cual detectamos la coexistencia de granos de las fases γ -A1 y γ'' -L1₀, y la muestra con poco contenido de Ni (Ni₀₇Fe₉₃), que creció con fase cristalina *fcc* en vez de *bcc*.

Por otro lado, realizamos mediciones magnéticas a distintas temperaturas con campos magnéticos aplicados en distintos ángulos con respecto al eje de los nanohilos, determinando propiedades como la coercitividad, la remanencia reducida y los mecanismos de reversión magnética. Los resultados fueron especialmente interesantes para la muestra bifásica Ni₄₇Fe₅₃, para la cual propusimos un modelo cristalino en el cual los granos de las fases blanda γ -A1 y dura γ'' -L1₀ se alternan en una morfología ramificada. Esta propuesta nos permitió explicar el acople de dos fases magnéticas, los valores calculados para la anisotropía efectiva en un nanohilo y el factor desmagnetizante del arreglo. Por último, mediante mediciones magnéticas dependientes de la temperatura estudiamos el mecanismo de reversión de la magnetización para la muestra Ni₄₇Fe₅₃, al cual identificamos como un modo *curling* localizado, que se nuclea en pequeños dominios y luego se expande al resto del nanohilo.

El artículo relacionado con esta investigación, *L1₀-FeNi ordered phase in AC electrodeposited iron-nickel biphasic nanowires*, fue publicado en 2018 en la revista *Journal of Alloys*

and Compounds [41].

7.2. Síntesis, estructura y composición

Los métodos de fabricación de moldes de alúmina porosa y la técnica de electrodeposición AC para la síntesis de los arreglos de nanohilos de Ni-Fe son los descritos en el [Capítulo 3](#). Las membranas que empleamos fueron las de diámetro $d = 20(5)$ nm, a las cuales se les afinó la capa barrera. Los parámetros de electrodeposición se mantuvieron constantes: frecuencia $f = 200$ Hz y voltaje eficaz $V_{\text{rms}} = 16$ V. Fabricamos los nanohilos de Fe puro con un electrolito que contiene $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ y H_3BO_3 , mientras que para los de Ni puro usamos $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y H_3BO_3 . Para sintetizar las composiciones intermedias utilizamos una mezcla de estas soluciones, variando las proporciones. La [Tabla 7.1](#) detalla esta información, donde las muestras se han etiquetado según su contenido de níquel, NiX, o bien Fe100 para el caso de Fe puro. Todas las electrodeposiciones fueron realizadas a temperatura ambiente y con una duración de 2 minutos.

Tabla 7.1. Electrolitos utilizados en la electrodeposición AC para sintetizar los arreglos de nanohilos de Ni-Fe. En todos los casos la frecuencia fue 200 Hz, el voltaje eficaz 16 V, la duración 2 minutos y la temperatura ambiente. Todos los electrolitos incluyen H_3BO_3 30 g/l para mejorar la conducción.

Muestra	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [g/l]	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [g/l]	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ [g/l]
Ni100	60	–	–
Ni82	90	6	0,75
Ni47	90	12	0,75
Ni07	50	50	0,75
Fe100	–	30	0,75

Como se ve en la [Figura 7.1](#), los nanohilos que contienen Ni presentan una estructura rugosa y ramificada, mientras que la muestra Fe100 presenta hilos más suaves. Esto se debe probablemente al comportamiento de los iones de Ni en la dinámica de electrodeposición. Las imágenes SEM de la [Figura 7.1](#) corresponden a (a) el molde de alúmina porosa utilizado para todos los arreglos en una vista lateral, con un pequeño recuadro que amplía una vista superior, y las muestras (b, c, d, e) Ni100, Ni82, Ni47 y Ni07, respectivamente. Los recuadros son ampliaciones para observar la morfología con más detalle. El inciso (f) corresponde a una imagen TEM de campo oscuro de los nanohilos liberados del molde en la muestra Fe100, y su recuadro es una ampliación de campo claro, en el cual puede apreciarse una superficie de los hilos más lisa y sin las numerosas bifurcaciones que se observan en las aleaciones. El largo L de los nanohilos varía entre las muestras, siendo todos los valores del orden

de $1\ \mu\text{m}$, llevando a relaciones de aspecto ($Ar = L/d$) elevadas. La [Tabla 7.2](#) lista estas características.

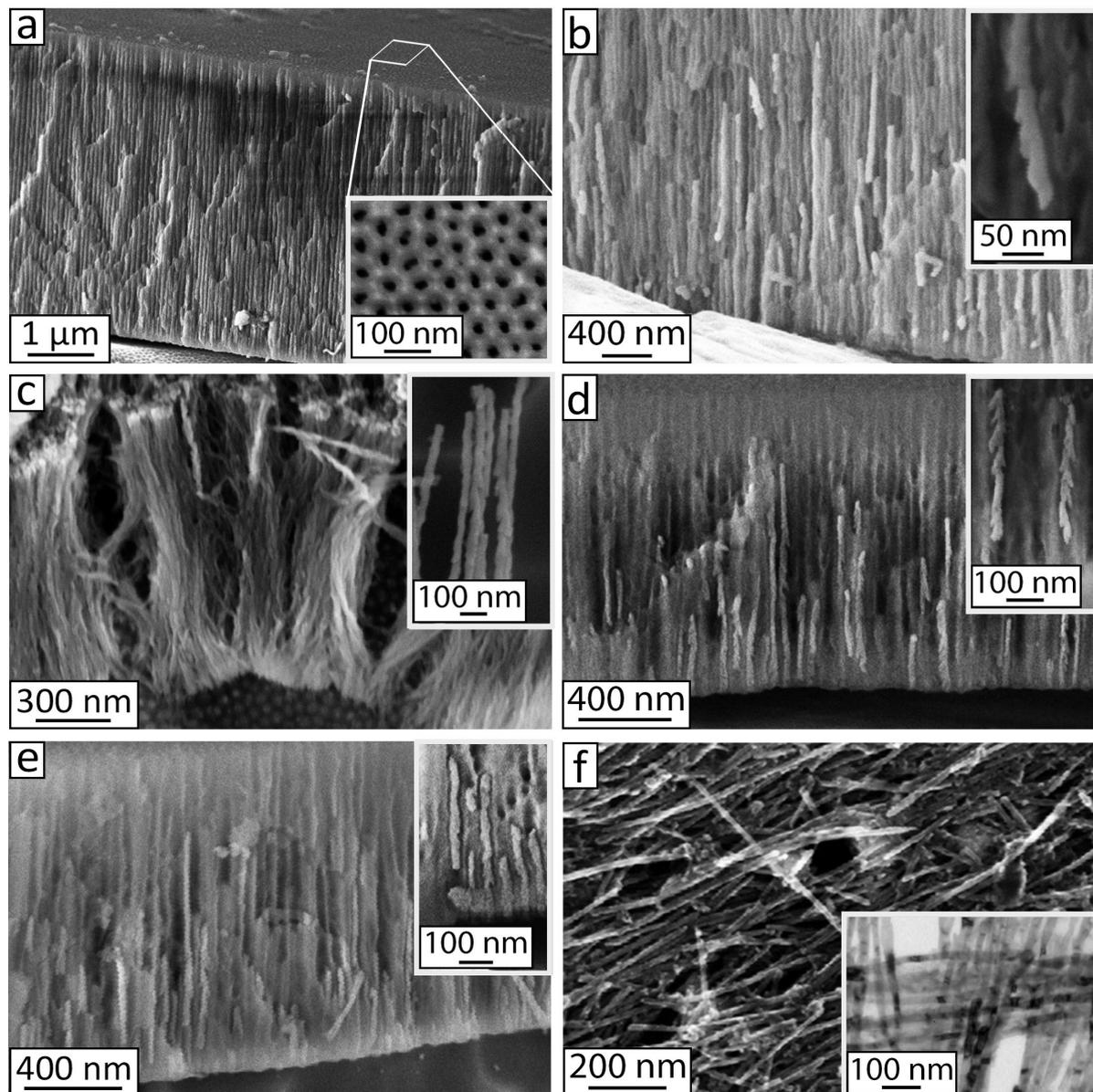


Figura 7.1. Imágenes SEM de (a) el molde de alúmina porosa común a todas las muestras, y los arreglos de nanohilos (b) Ni100, (c) Ni82, (d) Ni47 y (e) Ni07. Los recuadros muestran ampliaciones de los nanohilos o el molde, según corresponda. (f) Imagen TEM de campo oscuro de los nanohilos liberados del molde de la muestra Fe100. El recuadro es una ampliación en campo claro.

La composición promedio de cada arreglo (ver [Tabla 7.2](#)) se determinó por EDS, tomando al menos diez espectros por muestra.

Realizamos las mediciones cristalográficas por DRX (mismo instrumental que en el [Capítulo 4](#)), en el rango angular de 30° a 90° . Calculamos los parámetros de red a con el método de Rietveld y el *software* FULLPROF™, mediante el cual también identificamos las fases cristalográficas correspondientes a cada muestra. Los tamaños de cristalito d_{Sch} y la textura cristalográfica fueron calculados mediante las [Ecs. 2.13](#) y [2.12](#), respectivamente. La

Tabla 7.2 presenta esta información.

Tabla 7.2. Parámetros morfológicos, de composición y cristalográficos de los arreglos de nanohilos. El diámetro de 20(5) nm es común a todas las muestras. El arreglo **Ni47** es el único que presenta dos fases cristalinas, los otros son monofásicos.

Muestra	L [μm]	Ar	Ni at. %	Fe at. %	Fase	a [\AA]	d_{Sch} [nm]
Ni100	1,5(1)	80(20)	100	0	<i>fcc</i> -Ni	3,528(1)	20(5)
Ni82	1,0(1)	50(10)	82(3)	18(3)	A1-NiFe	3,613(1)	20(5)
Ni47	0,8(1)	40(10)	47(3)	53(3)	L1 ₀ -NiFe	3,586(1)	19(5)
					A1-NiFe	3,611(1)	22(5)
Ni07	0,6(1)	30(10)	7(3)	93(3)	A1-NiFe	3,601(1)	20(5)
Fe100	1,0(1)	50(10)	0	100	<i>bcc</i> -Fe	2,861(1)	38(5)

La Figura 7.2 muestra los difractogramas correspondientes a las muestras Fe100, Ni07, Ni47, Ni82 y Ni100 en la región de interés. Para medir los arreglos de nanohilos, los mantuvimos contenidos en sus moldes de alúmina, con el sustrato de aluminio, que tiene un pico intenso en aproximadamente 44,9°. Sólo para las muestras puras (Fe100 y Ni100) removimos este soporte metálico. Los nanohilos de hierro puro presentan una estructura cúbica *bcc* (PDF #00-006-0696), y son los únicos en los que se puede observar una preferencia cristalográfica, en este caso en la dirección (110) y orientada a lo largo del eje de los nanohilos. La muestra Ni100 creció con la fase cristalográfica *fcc* (PDF #00-004-0850), acorde a su composición y el diagrama de equilibrio. Todas las demás muestras exhiben picos anchos en 43,71° y 50,80°, que corresponden a las direcciones (111) y (200) de la fase A1-NiFe, respectivamente (PDF #00-047-1405). La muestra Ni47 es la única en que se pueden resolver claramente dos picos distintos alrededor de cada uno de estos ángulos, lo que significa que coexisten dos fases cristalográficas a la vez, identificadas como γ -A1 y γ'' -L1₀ (PDF #96-901-0018).

Cabe destacar que en todas las muestras excepto en Fe100, los picos correspondientes a las reflexiones del α -Fe están ausentes, incluso en Ni07. Este hecho discrepa con los resultados previamente reportados por otros autores, que encuentran que aleaciones de Ni-Fe (nanohilos, nanocristales o polvos) con contenido de níquel menor al 20 at. % cristalizan con la fase del hierro *bcc* [110, 188–190]. Por el momento no podemos explicar estas diferencias con otros autores, y tampoco el llamativo hecho de que en la muestra Ni47, con composición prácticamente equiatómica, se desarrollaron dos fases cristalinas, una de las cuales es la poco frecuente γ'' -L1₀ (observada en meteoritos [187]). Según nuestro conocimiento, estas fases cristalográficas en arreglos de nanohilos no han sido reportadas previamente.

Todos los picos de los difractogramas correspondientes a los nanohilos que contienen Ni son anchos, indicando un tamaño de cristalito d_{Sch} pequeño, alrededor de 20 nm. En

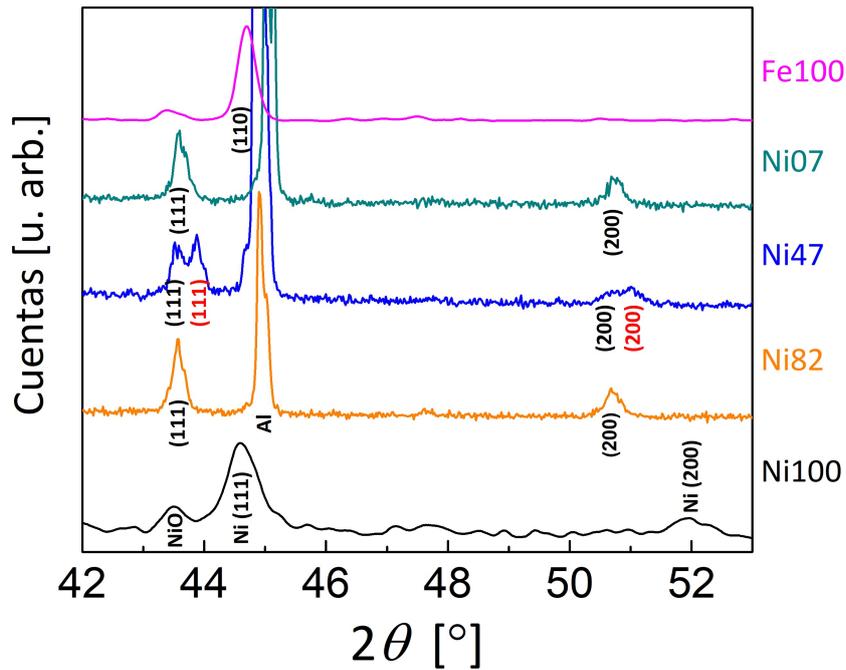


Figura 7.2. Difractogramas de rayos X de los arreglos de nanohilos de las aleaciones Ni-Fe y de muestras puras.

particular, las dos fases cristalinas del arreglo Ni47 poseen esta misma característica. Los nanohilos de hierro, en cambio, presentan un tamaño de cristalito mayor, $d_{\text{Sch}} \approx 40$ nm, reforzando nuestra suposición de que el crecimiento cristalino en el proceso de electrodeposición está influenciado fuertemente por la presencia de los iones de Ni. Por otro lado, las constantes de red para la fase γ de las muestras aleadas difieren en menos de 0,7% entre ellas. El valor $a = 3,586(1)$ Å para una de las fases de Ni47 revela sin lugar a dudas la existencia de la fase γ'' -L1₀. No es posible asociar este parámetro con la ley de Vegard y la relación de composiciones, ya que la constante de red para el Ni-*fcc* puro es 3,524 Å [191], mientras que para el Fe-*fcc* puro es 3,583 Å [192]. Como la fase γ'' -L1₀ es levemente tetragonal, llevamos a cabo un refinamiento por análisis Rietveld de los datos del difractograma y estimamos que para esta fase en la muestra Ni47 $a = b = 3,582$ Å y $c = 3,607$ Å ($c/a = 1,007$).

7.3. Propiedades magnéticas a temperatura ambiente

Para determinar las propiedades magnéticas de los arreglos de nanohilos (contenidos en sus moldes), realizamos ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente con un VSM Lakeshore™ 7300 (descrito en la Sección 5.4). Se utilizaron dos configuraciones geométricas, las mismas que se muestran en la Figura 4.4. En una el campo magnético H es aplicado paralelo a la dirección del eje de los nanohilos (PA), y en la otra de manera perpendicular (PE), es decir en el plano del arreglo.

La Figura 7.3 presenta los ciclos de histéresis en configuraciones PA y PE de las muestras (a, b, c, d, e) Ni100, Ni82, Ni47, Ni07 y Fe100, respectivamente, en los cuales las contri-

buciones diamagnética de la membrana de alúmina y paramagnética del sustrato de aluminio ya han sido sustraídas. El gráfico (f) muestra la susceptibilidad diferencial ($d(M/M_S)/d(\mu_0 H)$) en función del campo aplicado en el arreglo Ni47, en configuraciones PA y PE.

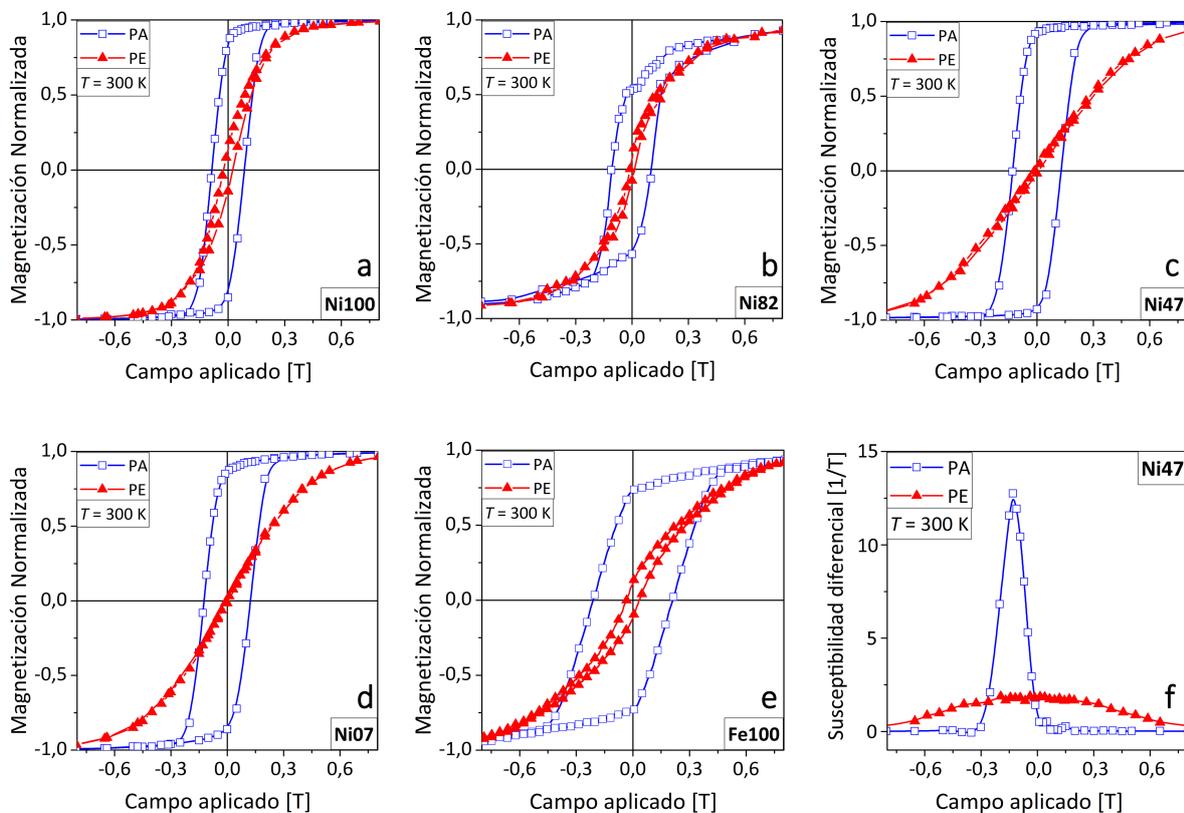


Figura 7.3. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente de los arreglos de nanohilos (a) Ni100, (b) Ni82, (c) Ni47, (d) Ni07 y (e) Fe100. El campo magnético se aplica paralelo al eje de los hilos (cuadrados vacíos, PA) o perpendicular (triángulos llenos, PE). (f) Derivada de la magnetización normalizada con respecto al campo aplicado (susceptibilidad diferencial) para la muestra Ni47, en configuraciones PA y PE.

Observamos que en todos los casos el eje de fácil magnetización está en la dirección del eje de los nanohilos, y no es necesario un análisis de las susceptibilidades diferenciales (como se realizó en los Capítulos 4 y 5) ya que se ve claramente que los ciclos en configuración PA envuelven a los de la geometría PE y son más duros magnéticamente. Como en la muestra Ni47 coexisten dos fases cristalógraficas (γ -A1 y γ'' -L1₀), a cada una le corresponde una fase magnética distinta y podrían ser distinguibles en el ciclo de histéresis. Como a simple vista no pueden discriminarse, derivamos la rama superior de la curva de histéresis para constatar esta información (Figura 7.3 (f)). Tanto en la configuración PA como en la PE, la susceptibilidad diferencial en función del campo aplicado muestra un comportamiento único, indicando que las dos fases magnéticas (correspondientes a las fases γ -A1 y γ'' -L1₀) están acopladas, además de demostrar que el eje de los nanohilos es el de fácil magnetización (mayor susceptibilidad máxima).

La Figura 7.4 (a) presenta la coercitividad $\mu_0 H_C$ a temperatura ambiente para los arreglos de nanohilos en función del contenido de níquel, en configuraciones PA y PE. Para la geo-

metría PA, observamos que si los nanohilos son de hierro puro, la coercitividad es al menos 50 % mayor que cuando la composición contiene Ni, aunque sea un 7 at. %. Esto probablemente se debe a que la fase cristalina deja de ser *bcc* (como en Fe100). Si el contenido de Ni aumenta, la coercitividad se reduce suavemente hasta alcanzar un mínimo cuando el material es Ni puro. Sin embargo, notamos que Ni47 muestra un valor ligeramente más alto de acuerdo a lo esperado en esta tendencia. Cuando el campo magnético yace en el plano del arreglo (PE), las coercitividades son relativamente bajas ($\mu_0 H_C < 40$ mT) y sin mucha diferencia entre sí, aunque también se observa un valor levemente mayor a lo esperado por la tendencia en el caso de Ni47.

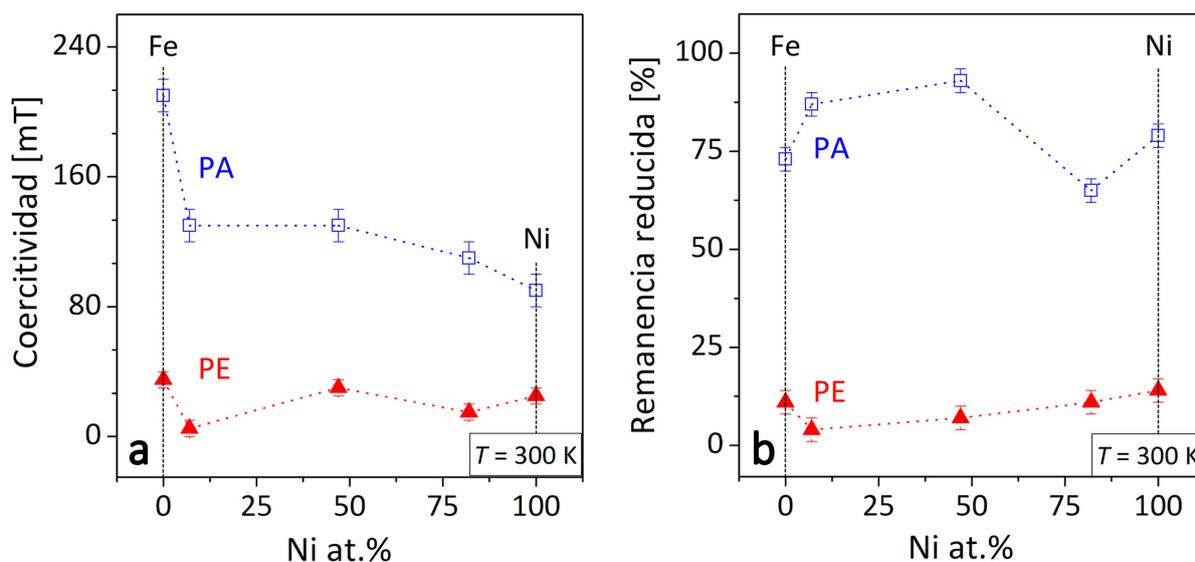


Figura 7.4. (a) Coercitividad y (b) remanencia reducida a temperatura ambiente en función del contenido de níquel para los arreglos de nanohilos en configuraciones PA (cuadrados vacíos) y PE (triángulos llenos).

La remanencia reducida M_R/M_S en función del contenido de níquel se muestra en la Figura 7.4 (b). Para la configuración PA, todos los valores son elevados (superiores al 60 %) y el máximo se alcanza con la muestra bifásica Ni47. En la geometría PE, en cambio, la remanencia reducida es baja para todos los arreglos (menor al 20 %). Las propiedades magnéticas que se obtienen de los ciclos de histéresis se encuentran resumidas en la Tabla 7.3. También se incluyen valores reportados para la polarización magnética de saturación J_S ($=\mu_0 M_S$) y las constantes de las anisotropías de forma K_{f0} y cristalina K_1 [132, 193], que serán relevantes para el análisis siguiente.

Como se planteó en el Capítulo 4, la anisotropía magnética total K_{total} de un arreglo de nanohilos se conforma a partir de varias contribuciones parciales (ver Ec. 4.1). Podemos separar el efecto dipolar (K_{int}), pues se introducirá después como un factor externo, y concentrarnos en las otras anisotropías, que son propias de la estructura de los nanohilos. Para las muestras de este estudio, la anisotropía de forma K_{f0} tendrá un peso importante, dada la elevada relación de aspecto para todos los nanohilos. Su valor depende básicamente de la polarización de saturación de cada muestra, ya que el factor desmagnetizante N_z es muy próximo a cero cuando la relación de aspecto A_r es grande (Ec. 2.6). Usando los valores

Tabla 7.3. Propiedades magnéticas de los ciclos de histéresis de los arreglos de nanohilos a temperatura ambiente.

Muestra	$\mu_0 H_C$ -PA [mT]	$\mu_0 H_C$ -PE [mT]	M_R/M_S -PA [%]	M_R/M_S -PE [%]	J_S^* [T]	K_1^* [kJ/m ³]	K_{f0}^\dagger [kJ/m ³]
Ni100	90(10)	25(5)	79(3)	14(3)	0,62	-5,70	74
Ni82	110(10)	15(5)	65(3)	11(3)	1,04	-1,38	215
Ni47	130(10)	30(5)	93(3)	7(3)	1,68 ^a	1,1 ^a	560
					1,38 ^b	700 ^b	380
Ni07	130(10)	5(5)	87(3)	4(3)	-	-	-
Fe100	210(10)	35(5)	73(3)	11(3)	2,15	48	920

* Los valores de J_S y K_1 son los reportados por las referencias [132, 193].

† Valores calculados según la Ec. 4.4 con la aproximación $N_Z = 0$.

^a Fase γ A1-NiFe; ^b fase γ'' L1₀-NiFe.

de J_S de la Tabla 7.3 y la Ec. 4.4, K_{f0} tiene cotas superiores desde 74 kJ/m³ para el arreglo Ni100 hasta 920 kJ/m³ para la muestra Fe100.

La anisotropía magneto-cristalina K_{mc} tiene un comportamiento que varía mucho según la estructura cristalina de cada muestra. Para las fases γ -A1 y γ -fcc, $K_{mc} \approx 1$ -5 kJ/m³, la cual es despreciable con respecto a K_{f0} . Para el hierro puro con fase α , $K_{mc} = 48$ kJ/m³, nuevamente un valor muy bajo en comparación con la anisotropía de forma. El caso de mayor interés es la fase ordenada γ'' -L1₀ de la muestra Ni47, cuyo valor para la anisotropía magneto-cristalina (700 kJ/m³) es superior al de la de forma (380 kJ/m³). Sin embargo, como todas las muestras son policristalinas, el valor total de K_{mc} es sólo una cota superior y su valor real será menor, e incluso puede promediarse a valores muy bajos debido a la distribución de orientaciones cristalográficas.

Por último, la anisotropía magneto-elástica K_{me} es nula a temperatura ambiente, pues no hay diferencia térmica con las condiciones de fabricación.

Entre las muestras estudiadas, la más interesante es Ni47 debido a la inusual aparición de la fase ordenada y el aporte de la anisotropía magneto-cristalina a la anisotropía efectiva. Las propiedades magnéticas a temperatura ambiente destacan por su elevada remanencia reducida y su valor de la coercitividad relativamente alto para esta composición. Para estudiar este caso en mayor profundidad, realizamos mediciones magnéticas en función de la temperatura, que son descritas en la sección siguiente.

7.4. Mecanismos de magnetización

Se pueden determinar mecanismos de reversión de la magnetización en los arreglos de nanohilos si se conocen la magnetización y la coercitividad en función de la temperatura y del ángulo entre el campo aplicado y el eje de fácil magnetización (en este caso, paralelo al eje de los nanohilos). Realizamos estos estudios en un SQUID (descrito en el [Capítulo 4](#)) para la muestra Ni47, en la configuración PA, que es la que aporta mayor información pues coincide con el eje de fácil magnetización.

La [Figura 7.5 \(a\)](#) muestra las curvas ZFC-FC de la magnetización relativa m , normalizada al valor de la magnetización del modo FC en 300 K ($m = M(T)/M_{FC}(300\text{ K})$), en el rango de 5 a 300 K, bajo un campo magnético aplicado de 10 mT. El comportamiento observado es característico de los materiales ferromagnéticos, con una temperatura de irreversibilidad cercana a los 300 K. El gráfico de la [Figura 7.5 \(b\)](#) presenta la distribución de barreras para la activación magnética en función de la temperatura, como se explica en el [Capítulo 2](#).

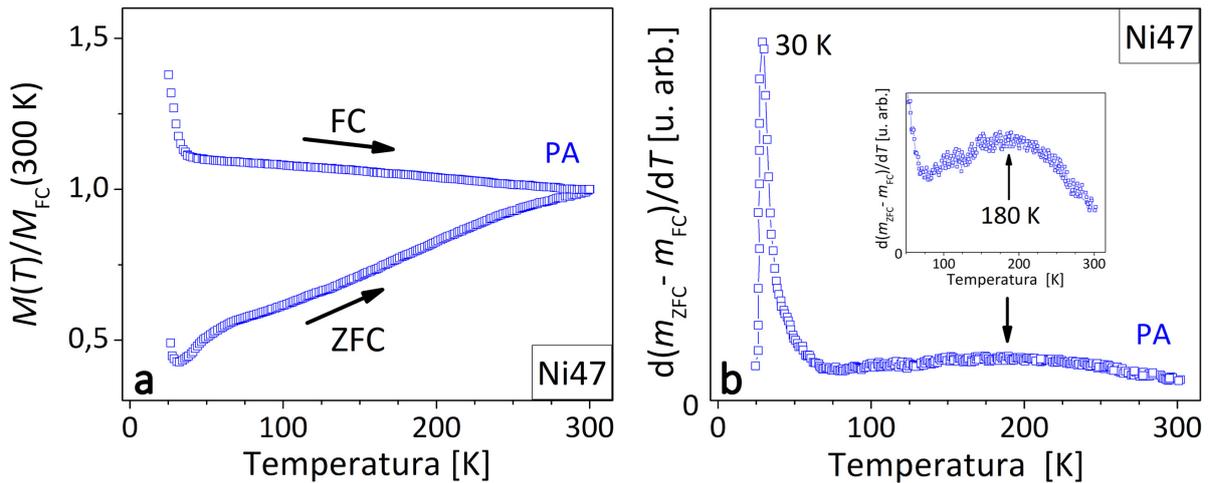


Figura 7.5. (a) Curvas ZFC-FC de la magnetización relativa (con un campo aplicado de 10 mT) y (b) distribución de barreras para la activación magnética en función de la temperatura para el arreglo Ni47 en configuración PA. El recuadro corresponde a una ampliación de la escala donde se aprecia el máximo local en 180 K.

En la distribución de barreras identificamos dos máximos, indicados en la figura. Uno es un pico muy bien definido en $T \approx 30\text{ K}$, y el otro es ancho, con una distribución prácticamente uniforme y centrado en $T \approx 180\text{ K}$. Debido a la morfología de los hilos, asumimos que los modos de reversión de la magnetización son localizados, con los mismos argumentos que usamos en la [Sección 4.4.1](#). La presencia de dos máximos sugiere que la activación térmica ocurre en cada fase cristalina de forma diferenciada. Como la fase ordenada γ'' -L1₀ es magnéticamente más dura (por su elevada anisotropía cristalina), le asociamos la distribución de barreras centrada en 180 K. La fase γ -A1 es magnéticamente más blanda, lo cual es consistente con un proceso de activación magnética para una región de temperaturas muy localizada (centrada en 30 K).

A temperatura ambiente, la nucleación es completamente activa en ambas fases cristalinas de la muestra Ni47. Sin embargo, no se detectan eventos separados de reversión de la magnetización en el ciclo de histéresis ni en la susceptibilidad diferencial (Figuras 7.3 (c) y (f), respectivamente), es decir que las dos fases están acopladas y se comportan como una sola. Este comportamiento podría ser originado por una fuerte interacción de intercambio entre los granos de las fases blanda (A1-NiFe) y dura (L1₀-NiFe), y sería consistente con la obtención de una coercitividad y una remanencia reducida mayores de las esperadas para esta composición (Figuras 7.4 (a) y (b), respectivamente). En ausencia de este intercambio, causado por la coexistencia de las dos fases cristalinas, tanto la coercitividad como la remanencia reducida deberían aumentar monótonamente con el contenido de hierro [110].

La dependencia del campo coercitivo con la temperatura en la configuración PA se presenta en la Figura 7.6. Observamos que la coercitividad aumenta de manera gradual a medida que la temperatura decrece desde los 300 K hasta los 5 K.

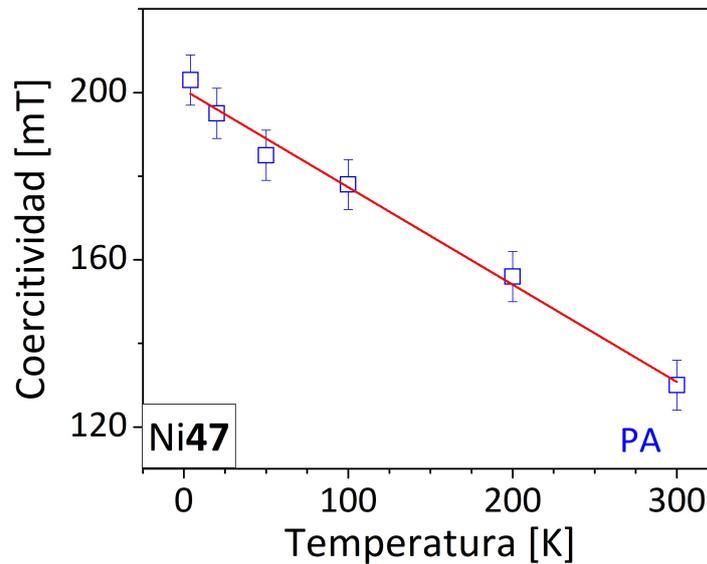


Figura 7.6. Coercitividad en función de la temperatura para el arreglo de nanohilos Ni47 en configuración PA. La recta que ajusta los puntos medidos corresponde a la Ec. 7.1.

Partiendo de la suposición de que cada sistema revierte su magnetización por una activación térmica y de manera localizada en pequeños núcleos de inversión, podemos relacionar la coercitividad $\mu_0 H_C$ con las barreras energéticas de activación E que estos deben superar. Para un campo aplicado H , se cumple la ecuación [79]:

$$E = E_0 \left(1 - \frac{H}{H_0} \right),$$

en donde E_0 y H_0 son los valores a $T = 0$ K para la barrera de energía de activación y el campo crítico para la reversión de la magnetización, respectivamente. De acuerdo a los tiempos de medición del SQUID, las barreras de mayor energía que cada sistema puede

superar tienen un valor aproximado de $25 k_B T$, y para estas cotas se tiene que $H = H_C$ [80]:

$$\mu_0 H_C = \mu_0 H_0 - \left[\frac{\mu_0 H_0 25 k_B}{E_0} \right] T. \quad (7.1)$$

Tabla 7.4. Parámetros del ajuste según la Ec. 7.1 para $\mu_0 H_C(T)$ en la muestra Ni47 y nanohilos de Fe puro, en configuración PA.

Muestra	$\mu_0 H_0$ -PA [mT]	E_0 -PA [eV]
Ni47	200(10)	1,8(1)
NH-Fe†	250(10)	2,6(1)

† Valores extraídos de [43]

La Tabla 7.4 muestra los parámetros de este ajuste lineal, el cual también se puede ver en la Figura 7.6 (líneas rectas). Se incluyen los resultados de la referencia [43] para un arreglo de nanohilos de hierro puro, que llamamos NH-Fe, de un diámetro similar (25-30 nm) y fabricados por electrodeposición AC en una membrana de AAO con las mismas características que las usadas en este estudio. La energía de activación $E_0 \approx 2,6$ eV de NH-Fe es comparable con aquella reportada por Paulus *et al.* [194] para la nucleación de dominios de inversión de la magnetización en nanohilos de Fe con grandes granos cristalinos (2,4-5,1 eV). Para el arreglo Ni47, en cambio, el valor es un poco menor (1,8 eV), lo cual podría ser consecuencia de los pequeños volúmenes de los cristalitas ($d_{Sch} \approx 20$ nm) para esta muestra, que implican una mayor densidad de regiones desordenadas, como los bordes de grano. Además, esperamos que la morfología ramificada de Ni47 genere una gran cantidad de sitios eficientes para la nucleación e inversión de la magnetización, reduciendo las barreras de energía.

La relación lineal entre el campo coercitivo y la temperatura es consistente con varios mecanismos de reversión de la magnetización, como el anclaje leve de las paredes de dominio o la nucleación localizada de dominios de inversión [79]. Para identificar cuál es el que describe adecuadamente a la magnetización de la muestra Ni47, realizamos mediciones adicionales de los ciclos de histéresis a temperatura ambiente para otros ángulos θ entre el campo aplicado H y el eje de fácil magnetización (dirección paralela a los nanohilos), además de 0° (PA) y 90° (PE). La Figura 7.7 (a) presenta estos ciclos superpuestos.

Viqueira *et al.* han reportado que el mecanismo de reversión de la magnetización que controla la coercitividad en función del ángulo en arreglos de nanohilos de Fe puro es el *curling* localizado en dominios (núcleos de inversión de la magnetización) que luego se expanden al resto de la estructura [45]. La ecuación que describe esta dependencia angular en un pequeño elipsoide prolado con una anisotropía efectiva uniaxial K_U se puede encontrar en la referencia [145]. Viqueira *et al.* han extendido esta ecuación para arreglos de nanohilos, reemplazando K_U por una anisotropía efectiva asociada a un único nanohilo K_{ef-NH} , que toma en cuenta las anisotropías de forma K_{fo} y magneto-cristalina K_{mc} , y agregando una contribución de interacción dipolar $-N_{dip} J_S$, donde N_{dip} es el factor desmagnetizante del arreglo de hilos [45]:

$$\mu_0 H_C(\phi) = \mu_0 \frac{2K_{ef-NH}}{J_S} \frac{(n_{\parallel} - s)(n_{\perp} - s)}{\sqrt{(n_{\parallel} - s)^2 \sin^2 \phi + (n_{\perp} - s)^2 \cos^2 \phi}} - N_{dip} J_S, \quad (7.2)$$

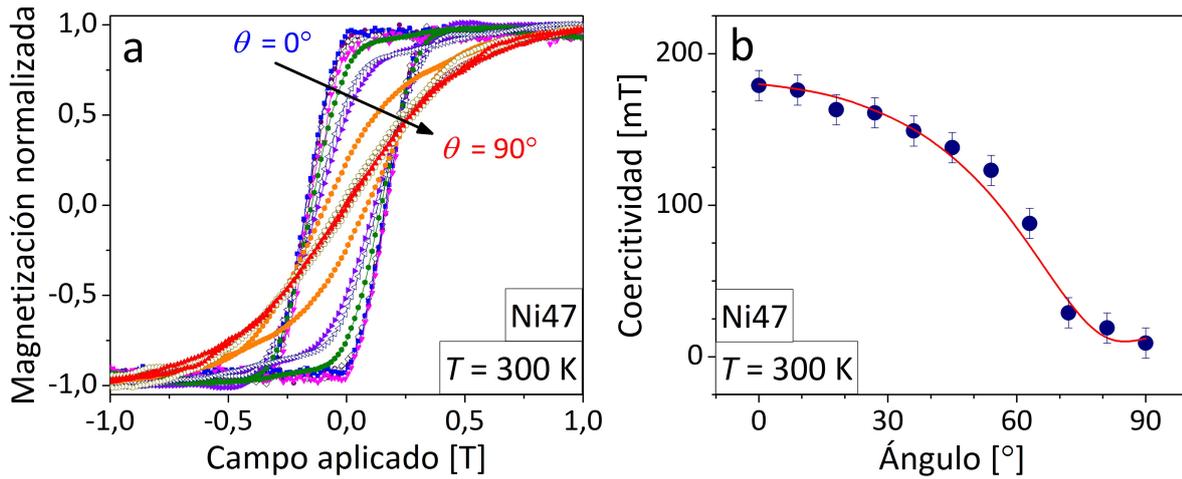


Figura 7.7. (a) Ciclos de histéresis de la muestra Ni47 a temperatura ambiente y en función del ángulo entre el campo aplicado y el eje de los nanohilos. El ciclo más externo corresponde a $\theta = 0^\circ$ y el más interno a 90° . (b) Coercitividad de estos ciclos en función del ángulo y ajuste (curva roja) según la Ec. 7.2.

con $s = q l_{\text{ex}}^2 / R^2$, $q = 1,2049$ [195] y R el radio de un nanohilo. Los parámetros n_{\parallel} y $n_{\perp} = (1 - n_{\parallel}) / 2$ representan los factores desmagnetizantes efectivos de un núcleo con forma elipsoidal, en las direcciones paralela y perpendicular a su eje, respectivamente.

La Figura 7.7 (b) presenta el comportamiento angular de la coercitividad para la muestra Ni47 y el mejor ajuste según la Ec. 7.2. Los parámetros resultantes se exponen en la Tabla 7.5, donde nuevamente se incluyen los resultados para la muestra NH-Fe de la referencia [43].

Para hilos de hierro puro (NH-Fe), la anisotropía efectiva en un nanohilo $K_{\text{ef-NH}}$ es muy cercana a la anisotropía de forma K_{f_0} comparada con Fe100 (ver Tabla 7.3). En el caso de Ni47, en cambio, K_{f_0} puede tener un valor intermedio entre 380 y 560 kJ/m³, debido a la coexistencia de las dos fases cristalinas A1-NiFe y L1₀-NiFe. Sin embargo, la estructura ramificada de esta muestra puede favorecer la intercalación de granos de las fases blanda y dura, de manera que la geometría donde evaluar la anisotropía de forma ya no sea el nanohilo completo, con $N_z \approx 0$, sino un volumen mucho menos alargado, como lo ilustra el esquema de la Figura 7.8, y por lo tanto K_{f_0} resulte mucho menor.

Este modelo ramificado y policristalino para la muestra Ni47 nos permite explicar el resultado del ajuste para su factor desmagnetizante N_{dip} , que es aproximadamente el triple que el del arreglo de nanohilos de hierro puro (NH-Fe), ya que implica la existencia de muchos campos desmagnetizantes internos que tienen alcance sólo entre granos vecinos, en vez de campos con mayor alcance, como suponemos para una muestra con nanohilos de composición homogénea. Además, esta estructura de granos intercalados fa-

Tabla 7.5. Parámetros del ajuste según la Ec. 7.2 para la muestra Ni47 y nanohilos de Fe puro, en configuración PA.

Muestra	$K_{\text{ef-NH}}$ [kJ/m ³]	N_{dip}
Ni47	130(10)	0,20(1)
NH-Fe†	820(10)	0,07(1)

† Valores extraídos de [43]

vorece un acople de las fases magnéticas correspondientes a los dos estructuras cristalinas, lo cual es consistente con la observación experimental de que en el ciclo de histéresis de este arreglo de nanohilos sólo se percibe una única fase magnética. Si las fases A1-NiFe y L1₀-NiFe estuvieran segregadas, el comportamiento más probable sería la separación de dos fases magnéticas, con distintas anisotropías efectivas, y se observarían dos picos en la susceptibilidad diferencial debido a un acople magnético parcial o nulo.

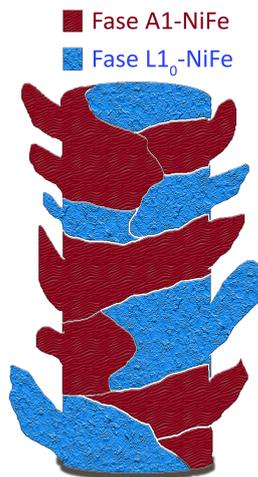


Figura 7.8. Esquema de un nanohilo que alterna granos de las fases L1₀-NiFe y A1-NiFe.

Por otro lado, la suposición de que los granos blandos y duros se alternan, sugiere una descoordinación cristalina que impide el orden de largo alcance y por lo tanto la anisotropía magneto-cristalina K_{mc} (que puede ser muy alta en la fase L1₀) estará muy reducida. De esta manera, el considerable aporte que podía realizar esta anisotropía a la anisotropía efectiva K_{ef-NH} se pierde, y completa la explicación del bajo valor $K_{ef-NH} = 130 \text{ kJ/m}^3$. El aspecto positivo de esta intercalación de los granos, es que la interacción de intercambio es fuerte entre las dos fases cristalinas y origina un material magnéticamente más duro comparado con una aleación de la misma composición pero formada enteramente por la fase desordenada A1-NiFe, con una remanencia reducida muy elevada (cercana al 100 %) y una coercitividad ligeramente mejorada.

7.5. Conclusiones

Sintetizamos cinco arreglos de nanohilos con diámetro $d \approx 20 \text{ nm}$ por el método de electrodeposición AC, generando aleaciones Ni-Fe de diferente composición: Ni100, Ni82, Ni47, Ni07 y Fe100. Todas las muestras que contienen Ni poseen una estructura rugosa y ramificada, con tamaños de cristalito pequeños ($d_{Sch} \approx 20 \text{ nm}$), mientras que la muestra de hierro puro tiene una estructura más regular y cristales más grandes ($d_{Sch} \approx 40 \text{ nm}$).

Las fases cristalográficas fueron las esperadas para las muestras Ni100, Ni82 y Fe100, pero las aleaciones equiatómica (Ni47) y con bajo contenido de Ni (Ni07) reportaron estructuras muy inusuales. Por un lado, en Ni47 coexisten dos fases, la desordenada A1-NiFe y la ordenada L1₀-NiFe, difícil de obtener en condiciones de laboratorio y observada en algunos meteoritos. Por el otro, en Ni07 el alto contenido de hierro favorece la fase α (bcc), como informan muchos autores y en acuerdo con el diagrama de equilibrio informado para esta aleación binaria. Sin embargo, esta muestra adoptó la fase γ (fcc).

Las propiedades magnéticas fueron estudiadas primero a temperatura ambiente para todos los arreglos. Observamos que la muestra Ni47 exhibe características interesantes, como una elevada remanencia reducida y una coercitividad ligeramente alta para su composición. Un estudio más detallado de las propiedades de esta muestra nos permitió determinar su

mecanismo de reversión de la magnetización, ajustando los datos experimentales con un modelo que describe el modo de *curling* localizado que nuclea en pequeños dominios y luego se extiende al resto del nanohilo. También calculamos la anisotropía efectiva y propusimos un modelo de granos blandos-duros intercalados, que relaciona las observaciones experimentales con los valores de los ajustes.

Entre todos los resultados obtenidos, destacamos el modelo propuesto para la muestra Ni47, que implica una fuerte interacción de intercambio entre las fases A1-NiFe y L1₀-NiFe y explica sus propiedades magnéticas. Esta fase cristalina ordenada y magnéticamente dura es muy atractiva para el desarrollo de aplicaciones, y hasta el momento no se ha reportado su síntesis en sistemas de nanohilos, salvo en nuestro trabajo.

Arreglos de nanohilos de Ni-Pd y Ni-Pt

8.1. Introducción

En los capítulos anteriores hemos explorado arreglos de nanohilos de Ni puro y aleados con Fe, otro material ferromagnético. Resulta muy interesante observar las propiedades del níquel cuando se lo combina con materiales no-(ferro)magnéticos y en particular, con elementos que son isoelectrónicos, es decir que tienen la misma configuración electrónica [196]. Este es el caso para el Ni, Pd y Pt, que poseen 10 electrones en la capa 4*d* cada uno (ubicados en la misma columna de la tabla periódica, en el mismo grupo).

Las aleaciones de Ni-Pd y Ni-Pt han sido muy estudiadas en el área electroquímica para el desarrollo de celdas de combustibles de distinto tipo. Los metales nobles como el Pd y el Pt poseen muy buenas cualidades para catalizar sustancias (etanol y metanol, entre las más comunes), proceso en el cual se libera energía que luego es aprovechada. Se ha comprobado que la combinación de estos metales con el Ni mejora la actividad y la estabilidad en estos dispositivos, por ejemplo en la reacción del etanol con Ni-Pd [197–199] y metanol con Ni-Pt [200–202]. En general, estas investigaciones utilizan nanopartículas [197, 200, 201, 203–206], aunque hay otras que emplean nanohilos [71, 73], con ventajas frente a las primeras, como un menor número de defectos superficiales, un mejor transporte de electrones y de masa para la actividad catalítica y menor vulnerabilidad a la disolución [71].

Como en el ejemplo del [Capítulo 5](#), en el que describimos la aplicación de un nanocepillo de Ni para la detección del etanol mediante un proceso electroquímico, las propiedades magnéticas resultan complementarias y contribuyen a mejorar la eficiencia en la detección de la sustancia. En este capítulo investigamos las propiedades magnéticas de las aleaciones Ni-Pd y Ni-Pt, con la motivación de que estos sistemas son muy requeridos en temas actuales y una caracterización más amplia de sus cualidades puede contribuir tecnológicamente.

Si bien las aleaciones de Ni-Pd y Ni-Pt son parecidas en su comportamiento electroquímico, son muy distintas magnética y estructuralmente. Paudyal *et al.* investigaron la energía de formación ΔH para ambas aleaciones [207], la cual indica si los materiales forman una red ordenada ($\Delta H < 0$) o no ($\Delta H > 0$). Cuando analizan esta energía teniendo en cuenta correcciones relativistas, concluyen que Ni-Pd no forma estructuras cristalinas ordenadas para

ninguna composición, mientras que Ni-Pt sí lo hace para composiciones cercanas a Ni₂₅Pt₇₅ (L1₂), Ni₅₀Pt₅₀ (L1₀) y Ni₇₅Pt₂₅ (L1₂), en acuerdo con los diagramas de fase respectivos (Ni-Pd [208] y Ni-Pt [209]). En ellos también se aprecian las transiciones de fase magnéticas, en las que se observa que la aleación con Pd demuestra orden magnético en prácticamente todo el rango de composición, mientras que la de Pt deja de ser ferromagnética cuando el contenido de Ni es menor al 40 at. %.

El comportamiento magnético tan dispar entre Ni-Pd y Ni-Pt se origina en la fuerte dependencia de los momentos magnéticos del Ni con su entorno químico inmediato [210, 211]. En general, un átomo de Ni necesita de otros vecinos ferromagnéticos para generar un orden magnético. De esta manera, si el Ni se encuentra lo suficientemente disperso en la red de Ni-Pt (y lo mismo ocurre en otras aleaciones, como Ni-Cu [212]), el material no presenta características ferromagnéticas. Por otra parte, se observa que en composiciones cercanas a Ni₅₀Pt₅₀, los átomos de Ni presentan momentos magnéticos reducidos (con respecto al Ni macroscópico), y los de Pt desarrollan momentos magnéticos propios de aproximadamente la mitad del valor de los primeros [211, 213].

El sistema Ni-Pd no parece seguir el comportamiento anterior, ya que el ferromagnetismo aparece a partir de concentraciones de Ni de aproximadamente 2 at. % [214]. En este caso, son las propiedades electrónicas del Pd y el acople entre las bandas *s* y *d* de ambos elementos los que dotan de características ferromagnéticas a la aleación en prácticamente todo el rango de composiciones [207, 215]. En un trabajo realizado por Xing-Lai *et al.* se investiga mediante teoría y simulaciones el comportamiento magnético de una cadena unidimensional de átomos de Pd y otra de Pt, y se obtiene que en esta configuración el Pd es ferromagnético, mientras que el Pt resulta paramagnético [216].

En la literatura actual no hemos encontrado caracterizaciones magnéticas en arreglos de nanohilos de las aleaciones Ni-Pd y Ni-Pt cercanas a las equiatómicas, las cuales son de interés en las aplicaciones electroquímicas para celdas de combustibles. Esta falta de información nos impulsó a investigar estos sistemas y reportar sus propiedades. En este estudio sintetizamos dos arreglos de nanohilos delgados (con diámetro de aproximadamente 60 nm) con composiciones Ni₅₇Pd₄₃ y Ni₅₃Pt₄₇, y otro de hilos gruesos (diámetro alrededor de 300 nm) de Ni₄₉Pd₅₁. Para caracterizar sus propiedades estructurales y magnéticas, realizamos estudios de microscopía, difracción de rayos X, ciclos de histéresis a distintas temperaturas y curvas ZFC-FC desde 5 hasta 300 K.

Para la aleación de Ni-Pt encontramos dos transiciones magnéticas, que afectan diferentes regiones de la muestra: una ferromagnética-superparamagnética con temperatura de bloqueo de 10 K aproximadamente, y otra ferromagnética-paramagnética con temperatura de Curie entre los 100 y 200 K. Lo que interpretamos es que la composición atómica no es perfectamente homogénea sino que presenta leves discrepancias alrededor del promedio Ni₅₃Pt₄₇. Las propiedades magnéticas son muy sensibles para esta aleación en el contenido equiatómico, y por esta razón las regiones con volúmenes pequeños y/o un contenido de Ni inferior al 53 at. % tendrán una transición superparamagnética, mientras que las demás

serán ferromagnéticas hasta la temperatura de Curie observada, y es posible que algunas zonas con volúmenes grandes y/o alto contenido en Ni se mantengan ferromagnéticas hasta los 300 K.

Por otra parte, para los sistemas de Ni-Pd comprobamos que en los dos casos se forma una red desordenada, y que la combinación del Ni con el Pd refuerza las propiedades ferromagnéticas del sistema, igualando e incluso superando en ciertas temperaturas a las de hilos de Ni puro con morfología similar. Lo más notable es que los nanohilos gruesos demuestran una mayor dureza magnética que los delgados, debido probablemente a la fuerte textura cristalográfica que presentan y a la mayor interacción magnetostática en el arreglo.

8.2. Síntesis, estructura y composición

Sintetizamos los arreglos de nanohilos por la técnica de electrodeposición por corriente continua, en moldes de AAO de elaboración propia (ver [Capítulo 3](#)) y comerciales (marca Anodisc™), para acceder a diámetros mayores. En el primer caso utilizamos membranas de diámetro $d = 60(5)$ nm (luego de haber eliminado la capa barrera), distancia entre poros vecinos $dcc = 110(10)$ nm y porosidad $P \approx 30\%$ (según [Ec. 3.1](#)). En las membranas comerciales, $d = 300(50)$ nm, $dcc = 400(50)$ nm y $P \approx 50\%$. En los dos tipos de soporte depositamos una capa de Cu por *sputtering* para cerrar uno de los extremos.

Las sales que empleamos en la síntesis electroquímica fueron de grado analítico, marca Sigma-Aldrich™. Para la aleación de Ni-Pd usamos el electrolito compuesto por $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,06 M + PdCl_2 0,04 M + NH_4Cl 0,30 M + NH_4OH 1ml/100ml. Para los nanohilos de Ni-Pt elegimos la solución $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,12 M + K_2PtCl_6 0,01 M + H_3BO_3 0,56 M.

Para conseguir una composición aproximadamente estequiométrica en las dos aleaciones, experimentamos previamente con distintos voltajes de electrodeposición V . Cuando la electrodeposición involucra Pd o Pt, esta se vuelve difícil de controlar ya que los potenciales de reducción de ambos metales son positivos y las reacciones pueden ocurrir espontáneamente [217]. En consecuencia, el proceso frecuentemente se vuelve inestable y los iones se depositan fuera de los poros. Sin embargo, logramos depositar nanohilos de Ni-Pd en las membranas propias y comerciales, y de Ni-Pt sólo en las del primer tipo. Por falta de insumos debimos suspender la síntesis del arreglo de nanohilos gruesos de Ni-Pt.

Los tiempos de electrodeposición t fueron ajustados para finalizar el proceso antes de que se volviera inestable, sintetizando nanohilos lo más largos posible y con elevadas relaciones de aspecto. La [Tabla 8.1](#) presenta estos parámetros. Llamamos a las muestras según su contenido atómico de metal noble y el grosor de los nanohilos: Pt47D, Pd43D y Pd51G para $\text{Ni}_{53}\text{Pt}_{47}$, $\text{Ni}_{57}\text{Pd}_{43}$ y $\text{Ni}_{49}\text{Pd}_{51}$, respectivamente. Las letras D o G indican que los hilos son delgados ($d < 100$ nm) o gruesos ($d > 100$ nm).

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) ([Figura 8.1](#)) nos permitió estudiar la morfología de los nanohilos y sus parámetros geomé-

tricos. Las mediciones TEM sólo fueron posibles en las muestras Pt47D y Pd43D, ya que en Pd51G el grueso diámetro de los hilos impide la transmisión de los electrones. Para los casos de Pt47D (Figura 8.1 (a, b)) y Pd43D (Figura 8.1 (c, d)), los hilos resultaron ramificados, mientras que los de Pd51G (Figura 8.1 (e, f)) crecieron con una superficie lisa y regular. Esta diferencia en la morfología, que ya observamos en el Capítulo 4, probablemente se deba al confinamiento de los iones durante la electrodeposición en el caso de los nanohilos delgados. En todos los arreglos de nanohilos practicamos varios análisis de composición elemental (EDS), como se muestra en los puntos marcados en las imágenes correspondientes a Pt47D (Figura 8.1 (b)) y Pd43D (Figura 8.1 (d)). En la muestra Pd51G (Figura 8.1 (e)) realizamos también un mapa elemental, que indica que los metales Ni y Pd están homogéneamente distribuidos a lo largo de los hilos.

Tabla 8.1. Parámetros de síntesis, morfológicos y de composición de los arreglos de nanohilos.

Muestra	V^* [V]	t [s]	d [nm]	d_{cc} [nm]	L [μm]	Ar	Ni at. %	Pt at. %	Pd at. %
Pt47D	-1,2	8000	60(5)	110(10)	5(1)	90(20)	53(3)	47(3)	–
Pd43D	-1,5	7200	60(5)	110(10)	5(1)	90(20)	57(3)	–	43(3)
Pd51G	-1,2	3600	300(50)	400(50)	9(1)	30(5)	49(3)	–	51(3)

* vs. Ag/AgCl 1 M.

Mediante el análisis de imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución (HR-TEM, por sus siglas en inglés), estudiamos la distancia entre planos cristalinos y la distribución de orientaciones para los arreglos de nanohilos delgados. La Figura 8.2 presenta los resultados para las muestras (a) Pd43D y (b) Pt47D, y en los recuadros se muestran las transformadas de Fourier en el espacio recíproco correspondientes a las imágenes completas. En el primer caso, la orientación de los cristales está más definida y observamos que en la transformada hay dos puntos brillantes, identificados con flechas, y también otros dos alineados verticalmente, un poco más débiles. La distancia real que corresponde a los planos cristalinos de estos puntos es la misma: 2,2(1) Å, que coincide con el plano (111) de la red cúbica Ni-Pd. La transformada de Fourier del arreglo Pt47D, en cambio, no exhibe puntos bien definidos sino un anillo más intenso (indicado con una flecha en la Figura 8.2), que se asocia a la distancia entre planos 2,2(1) Å, la cual coincide con la familia de planos (111) de la red cúbica Ni-Pt.

Por otra parte, realizamos estudios de DRX (con el equipo descrito en el Capítulo 4 y el programa HighScore Plus™) en las tres muestras; los difractogramas indexados se presentan en la Figura 8.3. En cada caso observamos que los metales se combinaron formando una aleación, pues las reflexiones de los respectivos planos cristalinos se encuentran en valores angulares intermedios entre los patrones de Ni (PDF #00-004-0850) y Pd (PDF #00-005-0681) o Pt (PDF #00-004-0850), según corresponda, y no hay picos segregados asociados a los elementos puros.

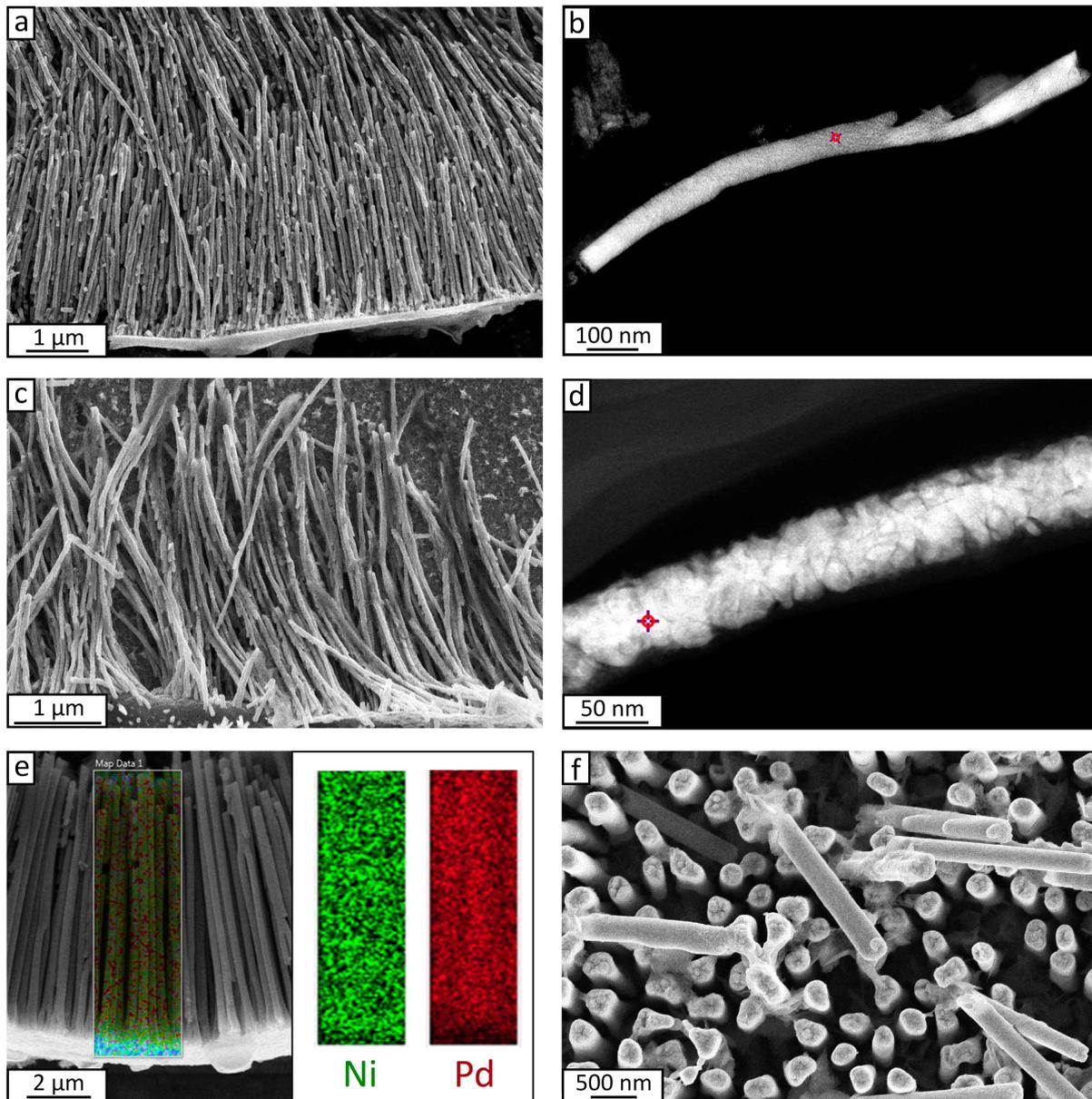


Figura 8.1. Imágenes SEM y TEM de las muestras (a, b) Pt47D, (c, d) Pd43D y (e, f) Pd51G (sólo SEM). En todos los arreglos se practicaron análisis EDS. (e) En Pd51G se realizó un mapa elemental, donde se observa que el Ni y el Pd están distribuidos homogéneamente a lo largo de los hilos.

La estructura cristalina identificada para Pt47D es *fcc* desordenada, pues no hay picos de la red ordenada tetragonal $L1_0$. Para las muestras de Ni-Pd la única fase posible es la *fcc* desordenada [208], y así lo confirma el patrón de difracción. Como los parámetros de red del Pd y Pt son parecidos entre sí [218], los picos de difracción aparecen en posiciones muy similares, difíciles de distinguir debido a las incertidumbres en la medición. En el arreglo de nanohilos Pd43D hay una leve textura en la dirección (111), lo cual se condice con la transformada de Fourier de la Figura 8.1 (a). Para la muestra Pt47D no hay direcciones preferenciales para el crecimiento cristalino, lo que es consistente con el anillo que aparece en su transformada de Fourier (Figura 8.1 (b)). La situación es diferente en los nanohilos de mayor tamaño (Pd51G), en los cuales hay una fuerte textura cristalográfica en la dirección (200).

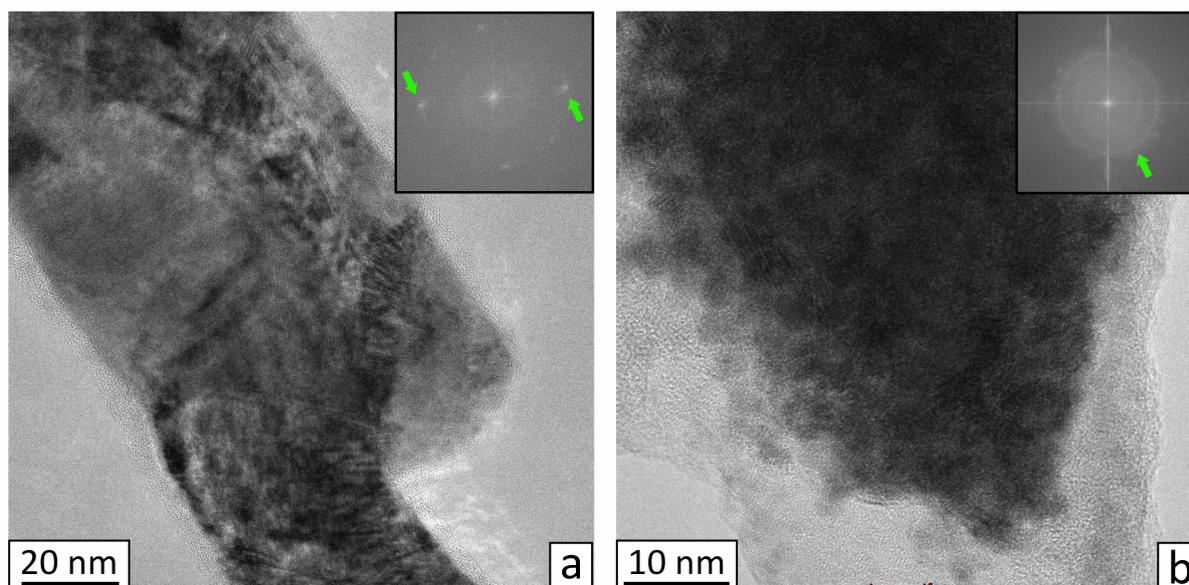


Figura 8.2. Imágenes HR-TEM y transformadas de Fourier (recuadros) de las muestras (a) Pd43D y (b) Pt47D. Las flechas en el primer recuadro indican dos puntos intensos asociados a una distancia entre planos cristalinos de 2,2(1) Å. Para Pt47D, observamos un anillo (indicado por una flecha en el recuadro correspondiente) que corresponde a la misma distancia.

Un estudio de las posiciones angulares de las reflexiones y la forma de los picos nos permitió determinar parámetros cristalinos como la constante de red a (Ec. 2.10), el tamaño de cristalito d_{Sch} (Ec. 2.13) y la textura cristalográfica (Ec. 2.12), resumidos en la Tabla 8.2. También se incluyen los parámetros de red teóricos a_{Teo} para cada composición, calculados con la Ley de Vegard (Ec. 2.14) y basados en la referencia [218], con las constantes de red de los materiales puros.

Tabla 8.2. Parámetros cristalinos de los arreglos de nanohilos. En todos los casos la red cristalina es *fcc* desordenada. Las constantes de red a y a_{Teo} son obtenidas experimental y teóricamente, respectivamente. Los valores de la textura tienen un máximo valor de 2,0.

Muestra	a	a_{Teo}	d_{Sch}	Textura	
	[Å]	[Å]	[nm]	(111)	(200)
Pt47D	3,73(1)	3,706	5(5)	1,1	0,9
Pd43D	3,68(1)	3,668	5(5)	1,3	0,7
Pd51G	3,73(1)	3,695	20(5)	0,2	1,8

En todas las muestras los valores obtenidos experimentalmente para las constantes de red son próximos a los teóricos, aunque más elevados. En el caso de la aleación Ni-Pd se sabe que las distancias inter-atómicas se apartan levemente de la Ley de Vegard [219], con valores superiores $a > a_{Teo}$ como en nuestro caso, y lo mismo ocurre para Ni-Pt [220].

Los tamaños de Scherrer son muy pequeños para los hilos delgados, como se comprueba en la Figura 8.1 (d), en la que se aprecia la estructura granular de un nanohilo. En la

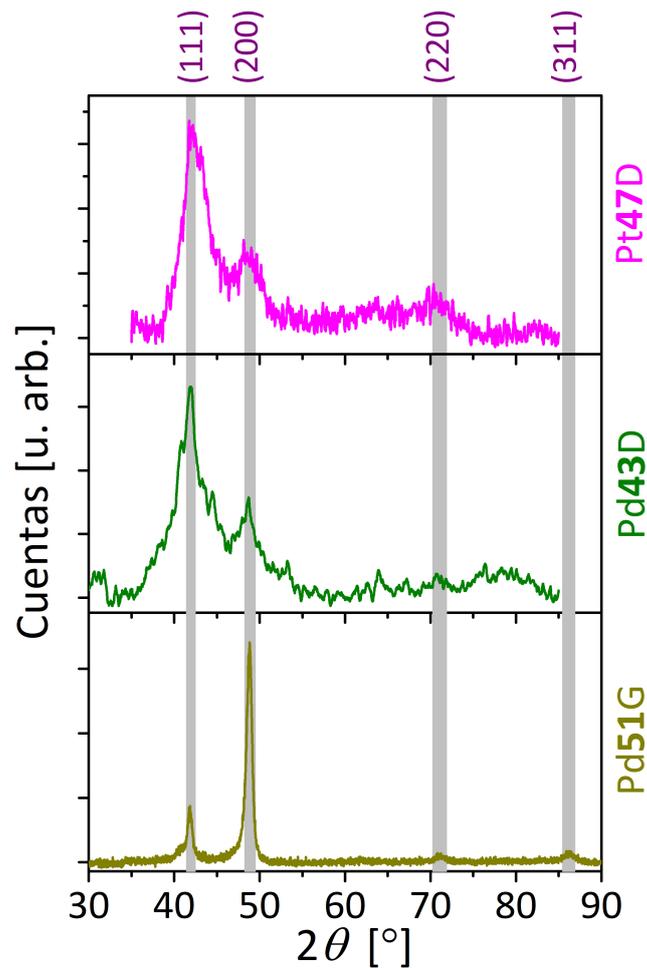


Figura 8.3. Difractogramas de rayos X de los arreglos de nanohilos de las aleaciones Ni-Pd y Ni-Pt con red desordenada *fcc*.

muestra Pd51G el valor $d_{\text{Sch}} = 20$ nm es mayor, aunque sigue siendo un tamaño reducido, lo que es consistente con las propiedades de formación de la aleación [207]. Por otra parte, las texturas cristalográficas para las muestras Pt47D –prácticamente nula, valor cercano a 1,0– y Pd43D –leve, en la dirección (111)– respaldan el análisis de TEM, mientras que el arreglo de nanohilos Pd51G exhibe una fuerte preferencia cristalográfica (1,8 sobre un máximo de 2,0) en la dirección (200).

8.3. Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas en función de la temperatura de los arreglos de nanohilos (contenidos en los moldes) fueron medidas con un SQUID (descrito en el [Capítulo 4](#)) en el rango de 20 a 300 K. Para la muestra de Pt-Ni se extendió el límite inferior a 5 K ya que la tendencia mostraba resultados interesantes. En todos los casos utilizamos dos direcciones de campo magnético aplicado con respecto al eje de los nanohilos: paralela (PA, ángulo $\theta = 0^\circ$) y perpendicular (PE, $\theta = 90^\circ$). La [Figura 4.4](#) muestra un esquema de estas configuraciones.

Las mediciones de la magnetización según el protocolo ZFC-FC (panel izquierdo) y la

distribución de barreras para la activación magnética (panel derecho) en función de la temperatura se encuentran graficadas en la [Figura 8.4](#). La magnetización $M(T)$ de cada muestra y cada configuración –PA (cuadrados vacíos) o PE (círculos llenos)– está normalizada por el valor a 300 K para el modo FC $M_{FC}(300\text{ K})$. El valor de campo aplicado durante los procedimientos FC fue de 20 mT (según el protocolo descrito en el [Capítulo 2](#)) y las flechas de las curvas ZFC-FC (medidas en calentamiento) indican el recorrido de la magnetización en cada proceso.

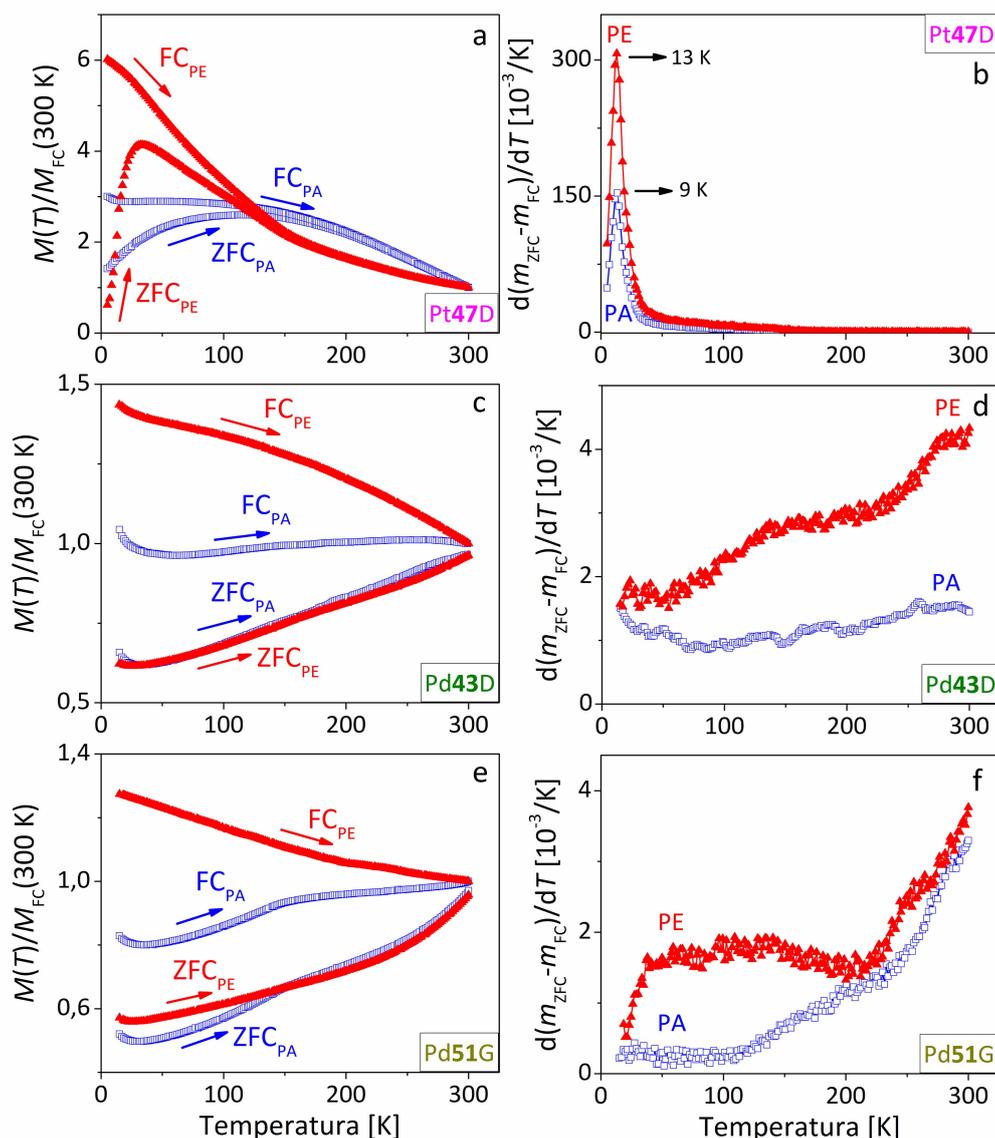


Figura 8.4. Curvas ZFC-FC (panel izquierdo) y distribución de barreras para la activación magnética (panel derecho) en función de la temperatura en configuraciones PA (cuadrados abiertos) y PE (círculos llenos), para las muestras (a,b) Pt47D, (c,d) Pd43D y (e,f) Pd51G. Las flechas en las mediciones ZFC-FC (medidas en calentamiento) indican el recorrido de la magnetización en cada proceso.

En los arreglos de nanohilos Pd43D y Pd51G las barreras de energía van creciendo con la temperatura y aún no terminan de alcanzar el máximo a 300 K ([Figuras 8.4 \(b\) y \(c\)](#)).

La muestra Pt47D, en cambio, presenta barreras muy localizadas para la activación magnética en aproximadamente 10 K ([Figura 8.4 \(a\)](#)), lo que asociamos con una transición

ferromagnética-superparamagnética y su respectiva temperatura de bloqueo promedio $\langle T_B \rangle$ (máximo en la derivada). Sin embargo, este proceso no tiene lugar en toda la muestra, pues se siguen observando características ferromagnéticas en las propiedades globales, como se analizará luego. Nuestra interpretación es que hay núcleos magnéticos (conformando los nanohilos) que por tener un volumen pequeño (similares a los que pueden distinguirse en la [Figura 8.2 \(b\)](#)) y/o un contenido de Ni menor que 53 at. %, pueden transitar al régimen superparamagnético cuando la temperatura supera $\langle T_B \rangle \approx 10$ K, mientras que a temperaturas menores permanecen bloqueados.

El análisis de DRX ([Figura 8.3 \(a\)](#)) respalda esta suposición ya que los picos de difracción son anchos, indicando una distribución en los parámetros de red que puede asociarse a volúmenes pequeños y/o pequeñas variaciones de composición. Como las propiedades magnéticas de la aleación Ni-Pt con un contenido cercano al equiatómico son muy sensibles a la disposición cristalina de los átomos [210, 211, 213, 220–223], las variaciones locales de la red cristalina en la muestra Pt47D originarían distintas regiones con comportamientos magnéticos disímiles entre sí.

Las observaciones sobre las barreras de energía pueden ser relacionadas con propiedades como la coercitividad y la remanencia reducida, para entender mejor los mecanismos de la magnetización. Para este fin medimos ciclos de histéresis en configuraciones PA y PE en las tres muestras, en el mismo rango de temperaturas que el utilizado en las mediciones ZFC-FC. Los campos máximos aplicados fueron de 1,5 T, alcanzando la saturación magnética de las muestras. Seleccionamos las temperaturas representativas $T = 300, 100$ y 20 K (5 K en vez de 20 K para Pt47D) para mostrar en la [Figura 8.5](#), en la que las contribuciones paramagnéticas de los sustratos de Cu y las diamagnéticas del molde de alúmina ya han sido sustraídas.

La muestra Pt47D presenta un comportamiento ferromagnético a $T = 5$ K, con la dirección de fácil magnetización en $\theta = 90^\circ$ (PE). Esta característica es extraña para nanohilos de gran relación de aspecto y con textura cristalográfica prácticamente nula, en donde esperamos que el eje de fácil magnetización esté a lo largo del hilo, en $\theta = 0^\circ$ (PA). Observamos este mismo comportamiento en los nanohilos de Ni puro (ver [Capítulo 4](#)).

Por otro lado, a $T = 300$ y 100 K los ciclos de histéresis prácticamente no encierran área, asemejándose a los de un material superparamagnético. De acuerdo a nuestra hipótesis, los núcleos que tienen un volumen pequeño y/o un contenido de Ni menor al 53 at. % son los que transitan al régimen superparamagnético después de $T \approx 10$ K y aportan una señal correspondiente a un ciclo de histéresis sin área encerrada. Sin embargo, en superposición a este comportamiento se encuentran los núcleos ferromagnéticos, que transitan al estado paramagnético una vez superada la temperatura de Curie T_C , y hasta ese punto poseen un comportamiento histerético. Los reportes de la literatura indican que para aleaciones de Ni-Pt cercanas a la composición equiatómica, T_C se encuentra alrededor de los 100 K [209, 213, 220, 221]. Por lo tanto, a $T = 100$ K la mayoría del material ferromagnético habría cambiado de fase al estado paramagnético, y sólo algunas regiones contribuirían al

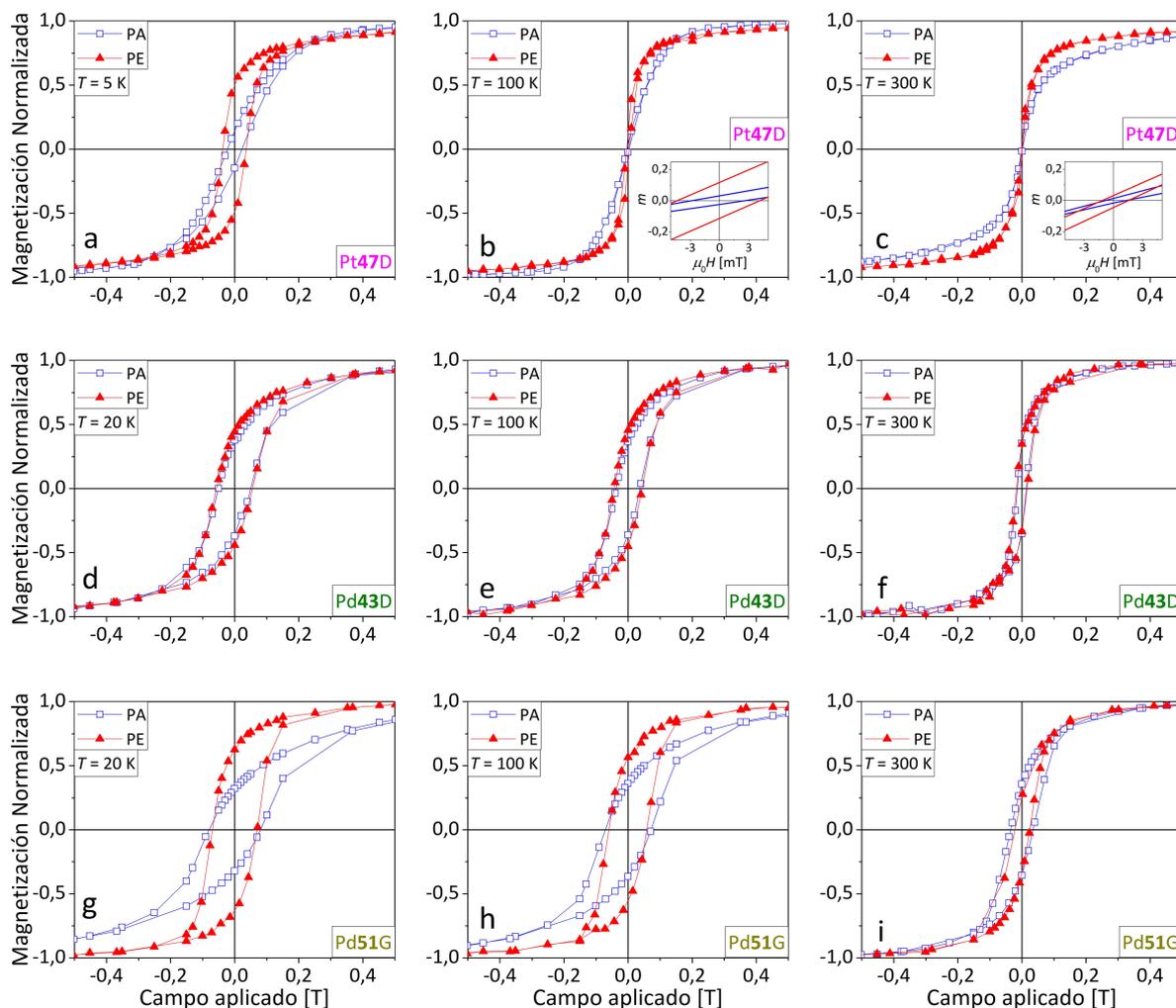


Figura 8.5. Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas en configuraciones PA (cuadrados vacíos) y PE (triángulos llenos) para las muestras (a,b,c) Pt47D, (d,e,f) Pd43D y (g,h,i) Pd51G. La primera columna corresponde a la temperatura más baja alcanzada en cada muestra (5 K para Pt47D y 20 K para Pd43D y Pd51G), la segunda a 100 K y la tercera a 300 K. Las contribuciones paramagnéticas y diamagnéticas han sido sustraídas. Los recuadros en (b,c) corresponden a ampliaciones de la escala cerca del origen.

comportamiento magnético histerético, mientras que a $T = 300$ K sólo permanecerían las regiones paramagnéticas y superparamagnéticas. La pequeña área encerrada puede deberse a contribuciones de los núcleos magnéticos con un volumen relativamente grande o una composición de Ni mayor que el 53 at. %, que tendrían una $T_C > 300$ K, y por otro lado a las interacciones dipolares entre núcleos superparamagnéticos [224].

Para comprobar la transición del régimen ferromagnético al superparamagnético, graficamos las curvas de la magnetización normalizada en función del campo dividido la temperatura (H/T) a la que fue aplicado para $T = 50, 100, 200$ y 300 K. Para $T > T_B$ todas las curvas deben colapsar a una sola si todo el material se encuentra en el régimen superparamagnético (como se explicó en el Capítulo 2). Las Figuras 8.6 (a) y (b) presentan los resultados para las configuraciones PA y PE, respectivamente. En los dos casos observamos que hasta 100 K hay contribuciones ferromagnéticas, mientras que para las temperaturas $T = 200$ y

300 K las curvas se superponen, sólo con una leve discrepancia, en concordancia con el análisis anterior.

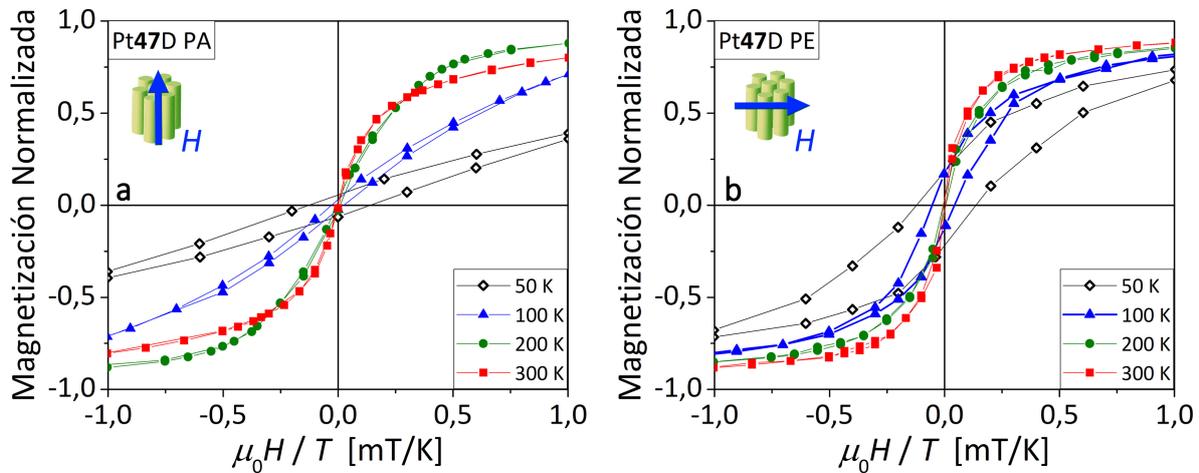


Figura 8.6. Curvas de magnetización normalizada en función del campo H dividido la temperatura T a la que fue aplicado para la muestra Pt47D en configuraciones (a) PA y (b) PE. Se grafican los ciclos a $T = 50$ K (rombos vacíos), 100 K (triángulos llenos), 200 K (círculos llenos) y 300 K (cuadrados llenos).

Volviendo a la [Figura 8.5](#), el comportamiento del arreglo de nanohilos delgados Pd43D es siempre ferromagnético, como se espera para esta composición de Ni-Pd en este rango de temperaturas [225], y magnéticamente isotrópico, sin diferencias entre las orientaciones PA y PE. Con los hilos gruesos (Pd51G) no ocurre lo mismo, ya que el eje de fácil magnetización está en $\theta = 90^\circ$ a $T = 5$ y 100 K, mientras que a $T = 300$ K la muestra se vuelve magnéticamente isotrópica. Esta diferencia en el comportamiento del eje de fácil magnetización entre las muestras de Ni-Pd muy probablemente se deba a la anisotropía magneto-cristalina, ya que la muestra Pd51G tiene una textura cristalográfica muy fuerte en la dirección (200), mientras que la de Pd43D es más moderada y en la dirección (111) (ver [Figura 8.3](#)).

La [Figura 8.7](#) muestra la (a) coercitividad $\mu_0 H_C$ y la (b) remanencia reducida m_R en función de la temperatura para las muestras Pt47D (cuadrados), Pd43D (triángulos) y Pd51G (círculos), en configuraciones PA (símbolos vacíos) y PE (símbolos llenos). En todos los casos $\mu_0 H_C$ disminuye a medida que la temperatura crece, mientras que m_R en general sigue esta tendencia, salvo en el caso de Pd51G en configuración PA.

Para el arreglo de nanohilos Pt47D las curvas $\mu_0 H_C$ y m_R vs. T refuerzan nuestra hipótesis sobre la existencia de diferentes tipos de granos magnéticos en la muestra. Aquellos con volúmenes pequeños y/o contenido relativamente bajo de Ni tienen una transición al régimen superparamagnético en $T \approx \langle T_B \rangle \approx 10$ K, lo que coincide con la fuerte caída de $\mu_0 H_C$ y m_R , especialmente en la configuración PE (el eje fácil de este arreglo de nanohilos). Las demás regiones de la muestra son las responsables de contribuir a las propiedades con un aporte ferromagnético, pero sólo hasta la temperatura de Curie, estimada alrededor de 100 K. Pasado ese punto, quedan mayoritariamente zonas paramagnéticas y superparamagnéticas en la muestra, produciendo que los valores de $\mu_0 H_C$ y m_R vayan prácticamente a cero. Sin

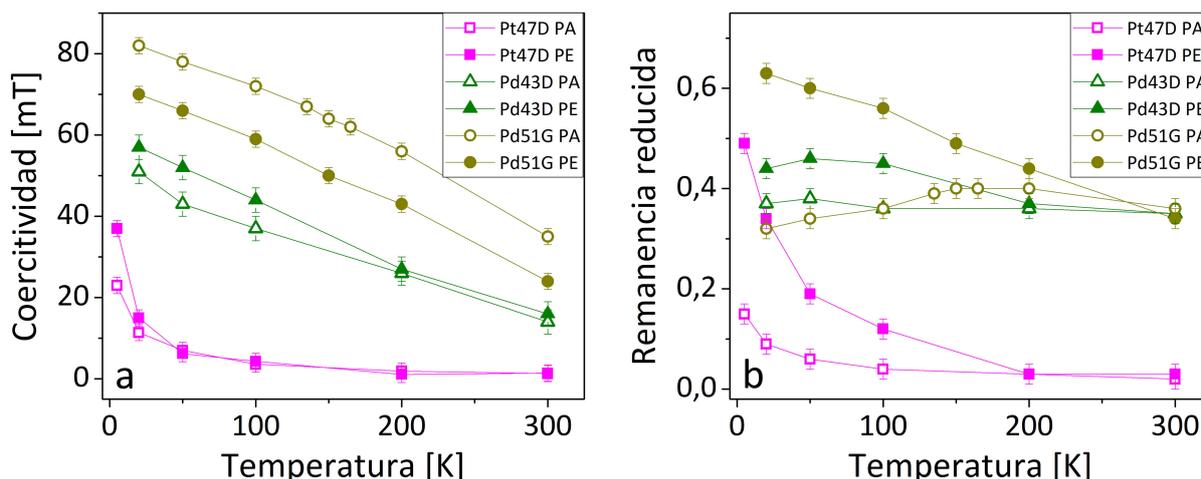


Figura 8.7. (a) Coercitividad y (b) remanencia reducida en función de la temperatura en configuraciones PA (símbolos vacíos) y PE (símbolos llenos) para las muestras Pt47D (cuadrados), Pd43D (triángulos) y Pd51G (círculos).

embargo, no es posible descartar la presencia de pequeñas regiones enriquecidas en Ni o con volúmenes relativamente grandes, con un comportamiento ferromagnético hasta 300 K.

En cuanto a las muestras de Ni-Pd (Pd43D y Pd51G), la coercitividad decrece con la temperatura de una forma aproximadamente lineal (en ambas configuraciones PA y PE). Los valores de $\mu_0 H_C$ son mayores que en la muestra de Ni-Pt, y esto es consistente con el hecho de que la combinación de Pd y Ni realiza las propiedades ferromagnéticas del material en conjunto [214, 226], mientras que en la aleación Ni-Pt el magnetismo se vuelve débil [210, 222]. De hecho, si comparamos las coercitividades de las muestras Pd43D y Pd51G con las de los arreglos de nanohilos de Ni puro AC33 y DC65 (nanohilos delgados, diámetros de 33 y 65 nm, respectivamente) del Capítulo 4 (ver Figura 4.6 (a)), observamos que son del mismo orden de magnitud y que a temperaturas altas las muestras de Ni puro son magnéticamente más duras, pero por debajo de los 100 K las de Ni-Pd son superiores.

Por otra parte, en general los nanohilos de mayor diámetro suelen ser magnéticamente más blandos, como es el caso de DC200, con diámetro de 200 nm y coercitividades muy bajas, cerca de los 10 mT (Figura 4.6 (a)). Sin embargo, en nuestro estudio de los arreglos de nanohilos de Ni-Pd, encontramos que la muestra Pd51G tiene mayor dureza magnética que Pd43D, con diámetros de 300 nm vs. 60 nm, respectivamente. Este comportamiento puede resultar tecnológicamente muy interesante, y suponemos que esta mejora magnética puede originarse en dos factores: por un lado, la muestra Pd51G posee una fuerte textura cristalográfica en la dirección (200). Por el otro, la porosidad es mayor que en Pd43D ($P \approx 50$ vs. 30 %), lo que contribuye a generar una mayor interacción magnetostática en el arreglo y favorecer la magnetización en el plano ($\theta = 90^\circ$), en acuerdo con las observaciones del eje de fácil magnetización de Pd51G.

Para las muestras Pd43D y Pd51G, en las que la coercitividad presenta un comportamiento lineal en función de la temperatura, podemos utilizar el mismo modelo que empleamos en el Capítulo 7 (Ec. 7.1) y calcular las energías de activación de cada sistema, como

se muestra en la [Tabla 8.3](#).

Tabla 8.3. Parámetros del ajuste según la [Ec. 7.1](#) para $\mu_0 H_C(T)$ en las muestras Pd43D y Pd51G.

Muestra	$\mu_0 H_0$ -PA [mT]	$\mu_0 H_0$ -PE [mT]	E_0 -PA [eV]	E_0 -PE [eV]
Pd43D	51(2)	59(1)	0,88(7)	0,85(4)
Pd51G	88(2)	74(1)	1,15(7)	0,97(3)

Observamos que las energías de activación E_0 en la muestra Pd43D son indistinguibles entre las configuraciones PA y PE. En cambio, en el arreglo de nanohilos Pd51G pueden diferenciarse los valores PA y PE, siendo ambos mayores que en el caso de los hilos delgados. Es posible que este comportamiento esté relacionado con el perfil de las curvas m_R vs. T en las geometrías PA y PE de cada muestra. Por otra parte, podemos relacionar una mayor energía de activación con una mayor coercitividad (y por lo tanto dureza magnética) en las muestras Pd43D y Pd51G.

8.4. Conclusiones

Sintetizamos arreglos de nanohilos de Ni-Pd y Ni-Pt por el método de electrodeposición por corriente continua en moldes de alúmina porosa de fabricación propia (para los hilos delgados, diámetros de 60 nm) y comerciales (para los hilos gruesos, diámetros de 300 nm). Comprobamos la morfología y composición de estas muestras con estudios por SEM, TEM y EDS, verificando composiciones próximas a las equiatómicas. Los análisis por TEM y DRX revelaron que todos los arreglos de nanohilos poseen estructura *fcc* desordenada y policristalina, con parámetros de red ligeramente mayores que los que predice la Ley de Vegard, y diferentes tamaños de cristalito y texturas cristalográficas. Los nanohilos gruesos son los que mayor orden cristalino presentan: una textura muy fuerte en la dirección (200) y tamaños de cristalito de 20 nm, comparado con 5 nm de los hilos delgados y texturas moderadas o nulas.

Las mediciones magnéticas en función de la temperatura demostraron que el arreglo de nanohilos de Ni-Pt presenta distintas transiciones magnéticas, las cuales explicamos considerando la existencia de núcleos magnéticos con volúmenes pequeños y/o un contenido de Ni menor que el promedio, con una temperatura de bloqueo promedio alrededor de 10 K, una parte principal ferromagnética hasta una temperatura de Curie que estimamos alrededor de los 100 K, y pequeñas zonas enriquecidas en Ni o con volúmenes relativamente grandes, ferromagnéticas hasta temperatura ambiente.

Por otro lado, el estudio de los arreglos de nanohilos de Ni-Pd confirmó que la combinación de estos metales refuerza las propiedades ferromagnéticas de este material comparado con Ni puro. De hecho, encontramos que los arreglos de nanohilos esta aleación superan en

dureza magnética a sus análogos de Ni puro en temperaturas inferiores a los 100 K, y por encima tienen valores de coercitividad y remanencia reducida menores pero del mismo orden de magnitud. Por otro lado, comprobamos que el arreglo de nanohilos gruesos de Ni-Pd es más duro magnéticamente que el de hilos delgados del mismo material, lo cual puede deberse a la fuerte textura cristalográfica que presenta la muestra de hilos gruesos y su mayor porosidad, que favorece una interacción magnetostática más intensa en el arreglo.

En resumen, investigamos las aleaciones de Ni-Pd y Ni-Pt con una profundidad en el análisis magnético que no hemos observado en la literatura para arreglos de nanohilos. Estos sistemas son de mucho interés en el área de la electroquímica, especialmente para celdas de combustible, y las propiedades electrónicas y catalíticas pueden combinarse eventualmente con las magnéticas para generar una mayor eficiencia. Creemos que es necesaria una caracterización magnética más amplia de estos materiales, y que este trabajo contribuye con aportes novedosos en este sentido.

Arreglos de nanohilos de Co-Pt

9.1. Introducción

En los capítulos anteriores hemos analizado arreglos de nanohilos de níquel puro o de sus aleaciones. En este capítulo estudiaremos un sistema basado en cobalto, con posibilidades de desarrollar valores mucho más elevados para la anisotropía magnética con respecto al Ni. Hay mucho interés en estos tipos de materiales magnéticamente endurecidos, por ejemplo en aplicaciones como grabación magnética de alta densidad [62, 227, 228], grabación magneto-óptica [229–231], dispositivos micro- y nano-electromecánicos (MEMS/NEMS) [232, 233], actuadores magnéticos [234, 235], válvulas de espín [236, 237], entre otras. En los sistemas bidimensionales, a veces se desea generar una anisotropía magnética fuera del plano, como en el caso de la grabación magnética de alta densidad. Sin embargo, para una amplia variedad de aplicaciones es conveniente tener la posibilidad de controlar el eje de fácil magnetización, definido por la anisotropía magnética, para que apunte en direcciones arbitrarias.

Como resultado de muchas investigaciones sobre los materiales magnéticamente duros, los sistemas basados en Co han evolucionado con la adición de metales nobles como paladio o platino. La ventaja de estas aleaciones es que combinan el elevado momento magnético provisto por el Co con el fortalecimiento de la anisotropía magnética, originado en el acople de la banda electrónica 3d-Co con la 4d-Pd o 5d-Pt [238–240]. En particular, cuando se buscan sistemas con mucha anisotropía magnética, algunos autores han demostrado que las aleaciones de Co-Pt son mejores que las de Co-Pd o cualquier aleación Co-X, donde X es un metal distinto del Pt con la banda 5d incompleta ($X = \text{Hf, Ta, W, Re, Ir}$) [238, 240].

Con el avance de la tecnología, los dispositivos de Co-Pt evolucionaron desde geometrías macroscópicas 3D [241, 242] a nanoestructuras de baja dimensionalidad, como películas delgadas 2D [243–245], nanohilos 1D [24, 32, 61] y nanopartículas 0D [246–248]. Algunas de las razones para esta miniaturización son el mejoramiento de las propiedades magnéticas y la posibilidad de controlar la anisotropía con pocos parámetros. Por ejemplo, en nanoestructuras 0D la anisotropía magnética está provista fundamentalmente por la anisotropía magneto-cristalina y el tamaño de las partículas [249, 250].

En geometrías de mayor dimensionalidad que las nanopartículas, la anisotropía de forma también participa en la anisotropía magnética, incrementando las variables para controlar las propiedades del material. En los arreglos de nanohilos 1D de la aleación Co-Pt, cuando el diámetro de los hilos es mayor a 100 nm es posible diseñar la anisotropía magnética para que esté contenida en el plano del arreglo, sea perpendicular a él o despreciable (conduciendo a un material magnéticamente isotrópico) [251–253]. La misma versatilidad es posible con películas delgadas de Co-Pt [243, 254, 255]. Sin embargo, en el caso de los arreglos de nanohilos de Co-Pt con diámetro menor a 100 nm, sólo se han reportado anisotropías magnéticas fuera del plano (es decir, paralela a los nanohilos) [32–35, 256]. Esta limitación geométrica condiciona la aplicabilidad de los arreglos de nanohilos delgados (diámetro menor a 100 nm), que usualmente poseen propiedades magnéticas superiores que los nanohilos gruesos y las películas delgadas (por ejemplo, coercitividads más grandes) debido al confinamiento unidimensional [61].

En esta investigación, sintetizamos arreglos de nanohilos delgados, con diámetros de 55 nm, por el método de electrodeposición por corriente continua usando membranas de alúmina porosa como molde. Las composiciones fabricadas fueron $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x}$, con $x = 90, 80, 70, 60, 50$ y 30 . Para este estudio seleccionamos sólo las muestras con contenido de Co mayor o igual al 70 at. %. Analizamos la anisotropía magnética en función de la composición y de la estructura cristalina, en muestras sin y con tratamiento térmico. Para la muestra $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{30}$ se encontró que la anisotropía magnética está en el plano del arreglo, que la coercitividad mejora notablemente con el tratamiento térmico y que estos valores son superiores a los obtenidos en arreglos de nanohilos gruesos y películas delgadas en un amplio rango de composiciones, desde $\text{Co}_{90}\text{Pt}_{10}$ hasta $\text{Co}_{40}\text{Pt}_{60}$ [245, 251–253, 255, 257–259]. Por otro lado, reducir la cantidad de Pt hasta un 10 at. % promedia la anisotropía magnética a valores muy bajos, implicando un sistema magnéticamente isotrópico.

El artículo relacionado con esta investigación, *Enhanced in-plane magnetic anisotropy in thermally treated arrays of Co-Pt thin nanowires*, fue recientemente enviado a la revista *Materials Science and Engineering B* para su evaluación y publicación.

9.2. Síntesis y preparación de las muestras

Para sintetizar los arreglos de nanohilos de la aleación Co-Pt empleamos el método de electrodeposición por corriente continua en membranas de AAO. Todas las muestras fueron fabricadas durante mi estancia en Madrid, y las posteriores mediciones fueron realizadas en parte allí y en parte en Argentina. Elegimos trabajar con moldes de diámetro $d = 55(5)$ nm (una vez eliminada la capa barrera) y distancia entre poros vecinos $d_{cc} = 110(10)$ nm. El sistema de anodizado y preparación de las membranas se describe en el [Capítulo 3](#).

Para la electrodeposición utilizamos distintos electrolitos, con los mismos precursores pero diferentes concentraciones, para acceder a distintas composiciones de la aleación. Todas las sales utilizadas fueron de grado analítico y marca Sigma-Aldrich™. Llamamos a los

electrolitos “Concentrado” y “Diluido” en relación a su contenido de Co, y sus composiciones se listan en la [Tabla 9.1](#).

Tabla 9.1. Composiciones de los electrolitos usados para preparar las aleaciones Co-Pt.

Electrolito	K_2PtCl_6 [M]	$CoSO_4$ [M]	H_3BO_3 [M]
Concentrado	0,015	0,3	0,2
Diluido	0,020	0,2	0,2

Debido a que los potenciales de reducción para Co y Pt son muy diferentes ($-0,28$ V y $1,18$ V vs. SHE –electrodo de hidrógeno estándar, por sus siglas en inglés– a 25 °C y 1 atm, respectivamente [217]), el potencial de electrodeposición V puede ser usado para controlar la composición de la aleación. Seleccionamos diferentes voltajes y electrolitos a medida que íbamos evaluando la composición de cada arreglo de nano-

hilos, de manera de generar muestras con contenidos de Co desde 90 hasta 30 at. %. Comprobamos que usando el electrolito concentrado en Co, para $V \leq -0,4$ V los iones de Co no se depositaban en el molde y los de Pt lo hacían de forma muy irregular, incluso en la superficie de la membrana. El tiempo de electrodeposición fue de 15 minutos para todas las muestras, dando como resultado hilos con largos L del orden de $3-4$ μm , excepto en el caso de mayor potencial usado ($-0,8$ V) en que se obtuvo una longitud $16(1)$ μm .

La [Tabla 9.2](#) presenta las condiciones de síntesis de las muestras, que fueron denominadas según su contenido de Co y si tuvo o no tratamiento térmico. Por ejemplo, **Co90-Pre** para $Co_{90}Pt_{10}$ antes de realizar el tratamiento térmico y **Co90-TT** después de este. La [Figura 9.1 \(a\)](#) muestra la relación entre la composición de las aleaciones y el potencial de electrodeposición para los distintos electrolitos.

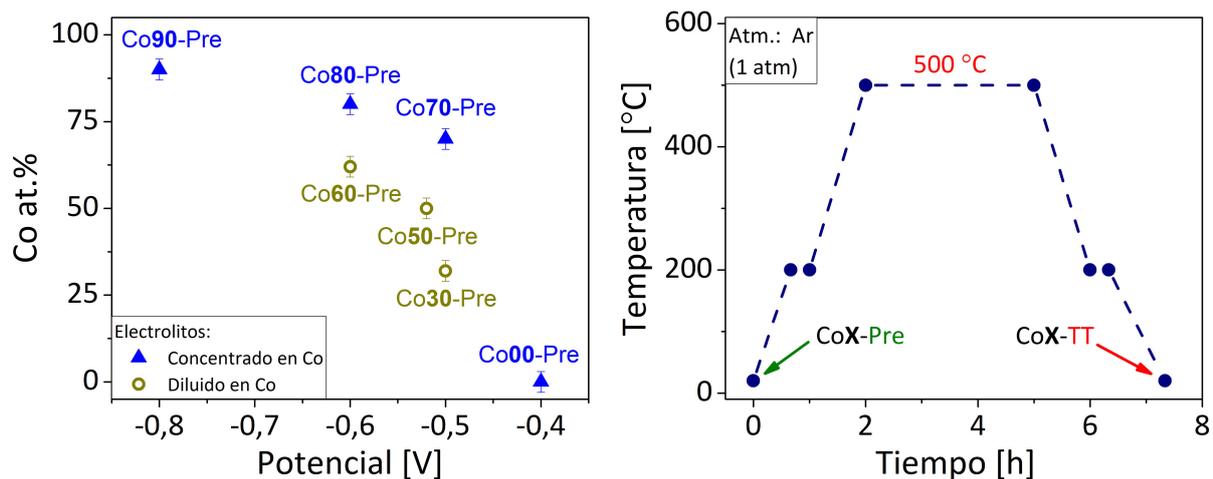


Figura 9.1. (a) Contenido de Co en arreglos de nanohilos de Co-Pt en función del potencial de electrodeposición, para los electrolitos concentrado (triángulos llenos) y diluido (círculos vacíos) en Co. (b) Tratamiento térmico a 500 °C en atmósfera de Ar de las muestras $Co_{90}Pt_{10}$, $Co_{80}Pt_{20}$ y $Co_{70}Pt_{30}$. Llamamos a las muestras **CoX-Pre** y **CoX-TT** ($X = 10, 20, 30$) antes y después del *annealing*, respectivamente.

En este estudio decidimos trabajar con el conjunto de muestras $Co_{90}Pt_{10}$, $Co_{80}Pt_{20}$ y $Co_{70}Pt_{30}$. Como parte de la preparación de estos sistemas, después de realizar todas las

caracterizaciones estructurales y magnéticas se los sometió a un tratamiento térmico (o *annealing*), buscando la estabilización de fases metaestables y/o transiciones de fase. Los procesos de *annealing* se realizaron en Córdoba, en un horno de atmósfera controlada de Ar, con una rampa de $+10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 horas de tiempo de espera y una rampa de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para volver a temperatura ambiente. La [Figura 9.1 \(b\)](#) detalla el procedimiento y la nomenclatura.

Tabla 9.2. Parámetros de síntesis, morfológicos y de composición de los arreglos de nanohilos. El diámetro $d = 55(5)$ nm es común a todas las muestras.

Muestra	Electrolito	V^* [V]	L [μm]	Ar	Co at. %	Pt at. %
Co90-Pre	Concentrado	-0,80	16(1)	290(30)	90(3)	10(3)
Co80-Pre	Concentrado	-0,60	4(1)	70(20)	80(3)	20(3)
Co70-Pre	Concentrado	-0,50	4(1)	70(20)	70(3)	30(3)
Co00-Pre	Concentrado	-0,40	-	-	0(3)	100(3)
Co60-Pre	Diluido	-0,60	4(1)	70(20)	60(3)	40(3)
Co50-Pre	Diluido	-0,52	3(1)	50(20)	50(3)	50(3)
Co30-Pre	Diluido	-0,50	3(1)	50(20)	30(3)	70(3)

* vs. Ag/AgCl 1 M.

9.3. Caracterización estructural y magnética

Los parámetros geométricos de los arreglos de nanohilos de Co-Pt fueron evaluados mediante imágenes de un microscopio FE-SEM. En todos los casos confirmamos que el diámetro de los hilos es $d = 55(5)$ nm y los largos L son del orden de 3-4 μm , salvo para la muestra Co90-Pre, en la que $L = 16(1)$ μm . Las relaciones de aspecto $Ar = L/d$ son elevadas para todos los arreglos. Estos parámetros están resumidos en la [Tabla 9.2](#). En la [Figura 9.2](#) se muestran imágenes representativas de los sistemas: nanohilos contenidos en el molde de AAO de las muestras (a) Co90-Pre y (b) Co70-Pre, y (c) un nanohilo aislado de la muestra Co80-Pre después de disolver la membrana.

La composición de cada arreglo fue estudiada con espectrometría EDS en el mismo microscopio. La [Figura 9.2 \(d\)](#) presenta un mapa elemental de la muestra Co90-Pre, en donde la distribución de Co y Pt es homogénea a lo largo de los nanohilos y se observa el molde de alúmina (Al_2O_3) de fondo. Los últimos nanómetros en la parte superior de los hilos son de Pt puro, lo que puede ser una consecuencia del apagado del potencial en la última etapa de electrodeposición (el potencial de reducción del Pt es negativo, por lo tanto pueden ocurrir reacciones espontáneas). Estas puntas, que se observan en todas las muestras, no

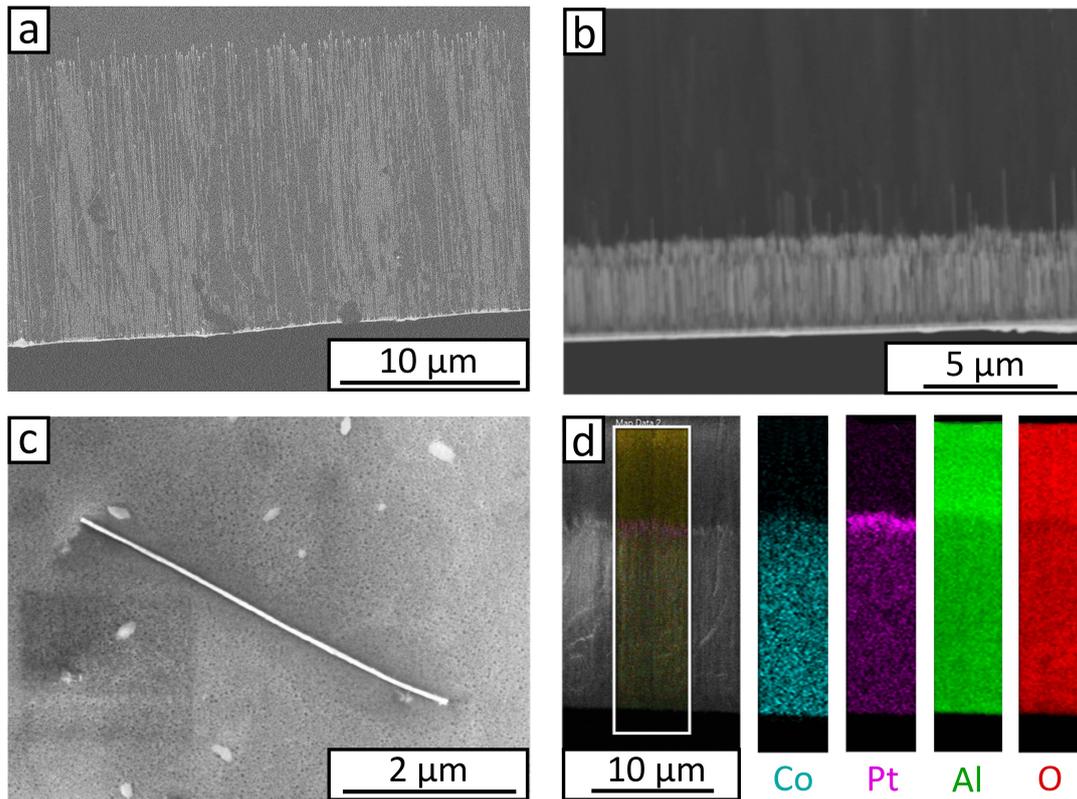


Figura 9.2. Imágenes SEM de los nanohilos de Co-Pt contenidos en el molde para las muestras (a) Co90-Pre y (b) Co70-Pre. (c) Nanohilo individual de la muestra Co80-Pre, luego de haber disuelto el molde. (d) Mapa elemental del arreglo de nanohilos Co90-Pre, donde se aprecia la distribución homogénea de Co y Pt en los nanohilos y la membrana de alúmina de fondo.

contribuyen al comportamiento ferromagnético (son paramagnéticas) y además previenen la oxidación de los hilos mientras estén contenidos en el molde. Para determinar los contenidos de Co y Pt, realizamos varios análisis en distintas zonas de los arreglos de nanohilos y tomamos promedios, que se incluyen en la [Tabla 9.2](#).

Las descripciones anteriores corresponden a las muestras antes del tratamiento térmico, manteniendo las mismas morfologías y composiciones después del *annealing*.

En la [Figura 9.3](#), adaptada de [212], se muestra la zona relevante del diagrama de fase para este estudio. Para las muestras seleccionadas ($\text{Co}_{90}\text{Pt}_{10}$, $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ y $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{30}$) hemos identificado los procesos de *annealing* realizados para cada muestra, con flechas discontinuas. Según el diagrama, hay una transformación magnética lejos de nuestras condiciones de trabajo, y también hay dos curvas de líneas discontinuas entre aproximadamente 100 y 90 Co at. %. Por encima de la curva superior, la fase cristalinamente estable es la cúbica *fcc*, mientras que por debajo de la curva inferior es energéticamente más favorable la hexagonal *hcp*. El área entre estas dos curvas corresponde a una región metaestable. Por otro lado, el hecho de que estas curvas terminen abruptamente se debe a que hay una región de metaestabilidad poco explorada para composiciones inferiores a 90 Co at. %. Varios autores coinciden en que esta región finaliza alrededor de 80 Co at. % a temperatura ambiente, lo cual también depende de la morfología analizada (por ejemplo, cuerpos macroscópicos vs.

nanoscópicos) [212, 241, 242]. Para contenidos menores de Co, la fase estable es la cúbica *fcc* (α Co,Pt)

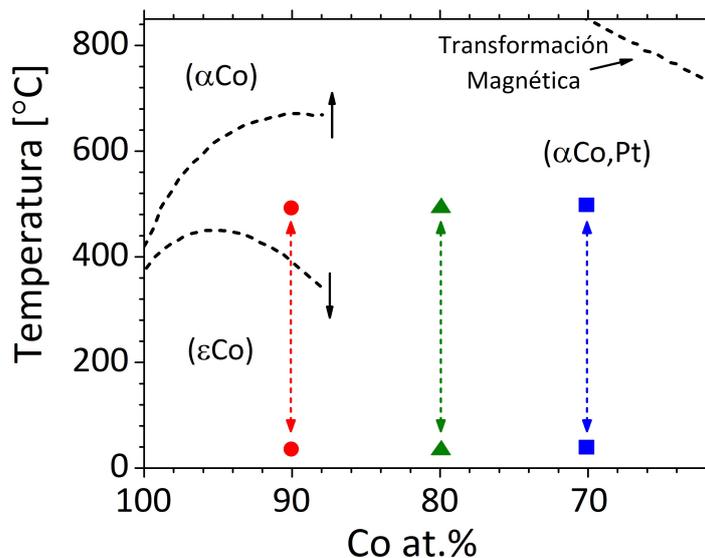


Figura 9.3. Diagrama de fase de la aleación Co-Pt en la zona de trabajo, adaptado de [212]. Con flechas discontinuas se indican los procesos de *annealing* de las muestras en las composiciones indicadas.

Según este análisis, la muestra con contenido 90 Co at. % empezaría en una fase *hcp* y luego del tratamiento térmico lo más probable es que se mantenga con esa estructura. La muestra con 80 Co at. % se encuentra en la región metaestable, por lo tanto no podemos asociar de antemano una fase antes del tratamiento térmico, aunque esperamos que posteriormente adopte la estructura *fcc*, con mayor estabilidad mientras menor es el contenido de Co. Por último, para la muestra con contenido 70 Co at. % esperamos encontrar siempre la fase cúbica *fcc*.

Para las tres muestras seleccionadas, antes y después del tratamiento térmico, se llevaron a cabo estudios de DRX en un equipo Panalytical™ X'Pert Pro, con un detector PIXcel 1D, radiación K_{α} ($\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$), un ancho instrumental de $0,02^{\circ}$ y un portamuestras de SiO_2 . Los arreglos de nanohilos se conservaron en el molde de AAO para estas mediciones. La Figura 9.4 muestra los difractogramas para las muestras CoX-Pre (panel izquierdo) y CoX-TT (panel derecho), con $X = 90, 80$ y 70 .

Antes del tratamiento térmico, todas las muestras manifiestan una estructura policristalina, con un tamaño de cristalito $d_{\text{Sch}} = 10\text{-}20 \text{ nm}$ (según Ec. 2.13). Después del *annealing*, los granos cristalinos no crecieron, a excepción de la muestra Co80-TT, en la que incrementaron su tamaño levemente ($d_{\text{Sch}} = 30 \text{ nm}$). Identificamos las fases cristalinas según las previstas en el diagrama de fase, Co *hcp* (PDF #96-901-1616) y Pt *fcc* (PDF #96-901-3418), dependiendo de la muestra. Utilizando las Ecs. 2.10 y 2.11, ajustamos las constantes de red correspondientes en cada arreglo de nanohilos. Toda la información cristalográfica está resumida en la Tabla 9.3.

El arreglo de nanohilos Co90-Pre cristalizó en la fase *fcc*, con una fuerte textura cristalo-

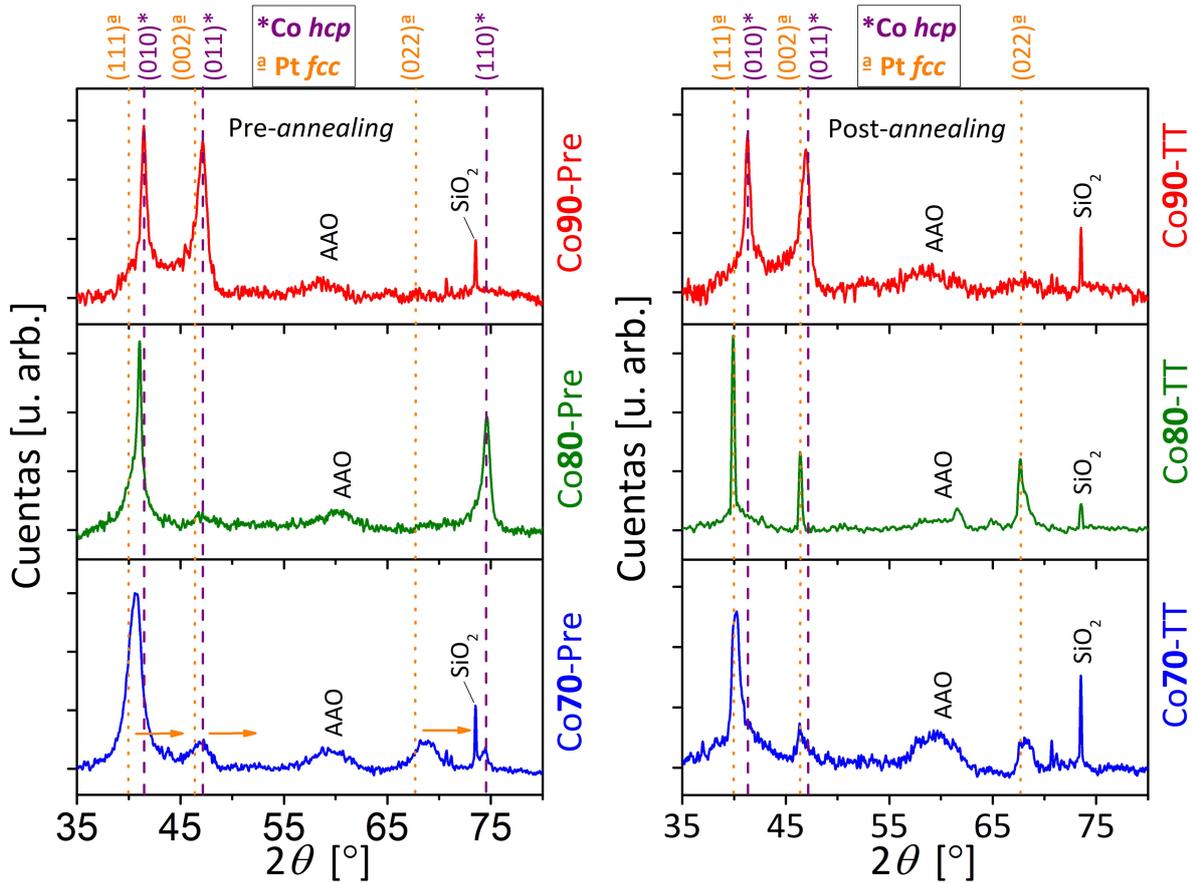


Figura 9.4. Difractogramas de las muestras CoX-Reg (panel izquierdo) y CoX-TT (panel derecho), con X= 90 (arriba), 80 (medio) y 70 (abajo). El conjunto de líneas punteadas corresponde a la estructura *fcc* del Pt, mientras que el de líneas discontinuas a la fase *hcp* del Co. El pico ancho en 60° y el angosto en 73° corresponden al molde de AAO y al sustrato de SiO₂, respectivamente.

gráfica en las direcciones (010) y (011) (según Ec. 2.12), y permaneció inalterado después del tratamiento térmico (Co90-TT). En ambos casos, el pico de difracción correspondiente a la reflexión del plano (002) de la estructura *hcp* (en $2\theta = 44,486^\circ$) está ausente. Esto indica que no hay cristales con su eje *c* (de la red hexagonal) orientado a lo largo de los nanohilos, mientras que en la mayoría de los granos las direcciones (010) o (011) coinciden con el eje de los hilos. La Figura 9.5 muestra un esquema ilustrativo de este análisis, tanto para la fase hexagonal *hcp* como para la cúbica *fcc* (la cual examinamos luego).

En el caso de la muestra Co80-Pre, la fase cristalográfica adoptada es la *hcp*, como lo acusa el pico de la reflexión (110) en $2\theta = 74,610^\circ$ (sólo presente en la fase hexagonal), y muy probablemente haya algunos cristales de la fase *fcc*, pues el pico que corresponde a la dirección cristalográfica (010) de la red *hcp* está levemente descentrado y asimétrico, lo que sugiere una contribución de la fase *fcc* en su reflexión más intensa (111).

El arreglo de nanohilos Co₇₀Pt₃₀ tiene un contenido relativamente alto de Pt, lo que favorece el crecimiento de la fase *fcc*, como se comprueba antes y después del tratamiento térmico. Sin embargo, en Co70-Pre la red se formó de manera distorsionada, con un parámetro de red más chico que el de equilibrio ($a = 3,79(1) \text{ \AA}$ en vez de $3,857 \text{ \AA}$) y los picos de

Tabla 9.3. Parámetros cristalinos y propiedades magnéticas de los arreglos de nanohilos.

Muestra	Fase	d_{Sch} [nm]	a [Å]	c [Å]	Textura	Máx. $\mu_0 H_C$ [mT]	Eje fácil
Co90-Pre	Co <i>hcp</i>	10(5)	2,48(1)	4,13(1)	(010),(011)	100(10)	$\approx 0^\circ$
Co90-TT	Co <i>hcp</i>	10(5)	2,48(1)	4,14(1)	(010),(011)	150(10)	Isotrópico
Co80-Pre	Co <i>hcp</i>	20(5)	2,50(1)	*	(010),(110)	100(10)	90°
Co80-TT	Pt <i>fcc</i>	30(5)	3,85(1)	$c = a$	Ninguna	130(10)	Isotrópico
Co70-Pre	Pt <i>fcc</i>	10(5)	3,79(1)	$c = a$	(111)	100(10)	90°
Co70-TT	Pt <i>fcc</i>	10(5)	3,84(1)	$c = a$	(111)	300(10)	90°
* No hay información sobre el parámetro c porque todos los picos corresponden al plano basal							
Co puro †	<i>hcp</i>	–	2,507	4,069	–	–	–
Pt puro ‡	<i>fcc</i>	–	3,857	$c = a$	–	–	–

† PDF#96-901-1616; ‡ PDF#96-901-3418

difracción desplazados hacia la derecha (como lo indican las flechas en el difractograma correspondiente de la Figura 9.4). También es probable que haya algunos granos metaestables con la fase *hcp*, que contribuyan a ensanchar el pico de la reflexión *fcc*-(111). Después del *annealing*, la muestra (Co70-TT) conservó la red *fcc* y adoptó distancias de red mucho más próximas al equilibrio. Si antes había cristales de la fase hexagonal, después del tratamiento térmico no quedó ninguno. Tanto en Co70-Pre como en Co70-TT, la textura cristalográfica está en la dirección (111), y este eje se orienta con la dirección de los nanohilos, como se ilustra en la Figura 9.5.

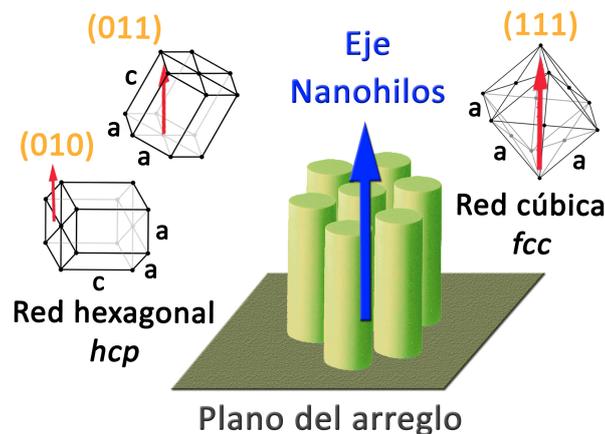


Figura 9.5. Esquema de orientaciones cristalográficas en el arreglo de nanohilos. A la izquierda se muestran cristales hexagonales con las direcciones (011) y (010) a lo largo del eje de los nanohilos, mientras que a la derecha, lo mismo pero con la dirección (111) de la red cúbica.

Las propiedades magnéticas fueron medidas en Madrid para las muestras CoX-Pre, en

un VSM KLATMTencor modelo EV7-ADE, mientras que en Córdoba se realizaron los mismos estudios para los arreglos de nanohilos CoX-TT, con el magnetómetro VSM descrito en la Sección 5.4. Las coercitividads $\mu_0 H_C$ y remanencias reducidas m_R se obtuvieron tras realizar ciclos de histéresis a temperatura ambiente, en distintos ángulos θ entre el eje de los nanohilos y el campo aplicado H . En todos los casos se alcanzó la saturación magnética, y realizamos mediciones en ángulos negativos para comprobar la simetría angular. En particular, destacamos las configuraciones PA (H paralelo a los nanohilos, $\theta = 0^\circ$) y PE (H en el plano del arreglo, $\theta = 90^\circ$), como lo explica el esquema de la Figura 4.4. La Figura 9.6 presenta las mediciones en estas geometrías para todas las muestras.

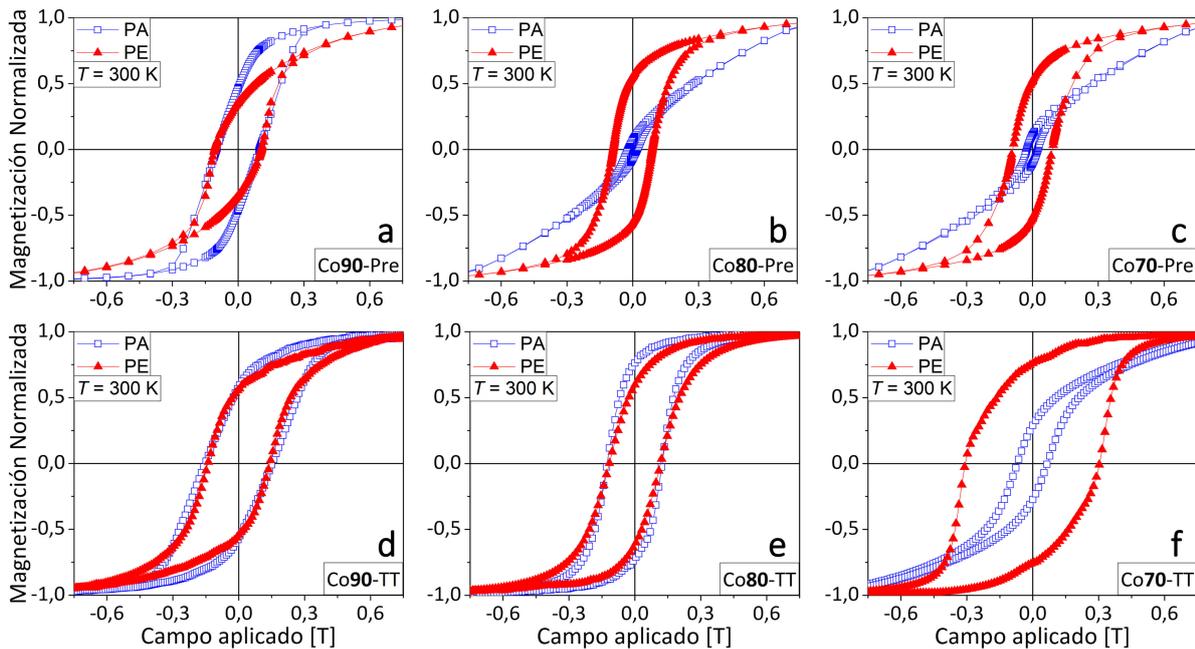


Figura 9.6. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente para las muestras: (a) Co90-Pre, (b) Co80-Pre, (c) Co70-Pre, (d) Co90-TT, (e) Co80-TT y (f) Co70-TT, en configuraciones PA (cuadrados vacíos) y PE (triángulos llenos). Todas las escalas son comunes: campo aplicado para el eje de las abscisas y magnetización normalizada para las ordenadas.

Con respecto a las direcciones de las anisotropías en cada caso, pueden evaluarse por la forma de los ciclos, comparando la cuadratura en las configuraciones PA y PE. El arreglo de nanohilos Co90-Pre manifiesta una leve anisotropía magnética fuera del plano ($\theta = 0^\circ$), pues m_R es un poco mayor en la geometría PA, pero la coercitividad se mantiene constante en ambas configuraciones. Después del tratamiento térmico, Co90-TT presenta una magnetización prácticamente isotrópica. Por otro lado, Co80-Pre tiene una anisotropía magnética en el plano del arreglo ($\theta = 90^\circ$) que se pierde después del tratamiento térmico (Co80-TT). Por último, tanto Co70-Pre como Co70-TT poseen una anisotropía magnética en el plano del arreglo, de manera mucho más pronunciada después del *annealing*. La Tabla 9.3 resume este análisis.

Observamos que el tratamiento térmico tiene notables implicancias en las propiedades magnéticas. La máxima coercitividad para todas las muestras antes del *annealing* es

$\mu_0 H_C = 100$ mT, cuando el campo aplicado está contenido en el plano del arreglo ($\theta = 90^\circ$). Después de este proceso, este valor se incrementa moderadamente para Co90-TT y Co80-TT, y se triplica para Co70-TT. Esta información se encuentra detallada en la [Tabla 9.3](#).

Las curvas de $\mu_0 H_C$ y m_R vs. θ se grafican en la [Figura 9.7](#), para las muestras antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento térmico. Notamos que el comportamiento de $m_R(\theta)$ es similar al de $\mu_0 H_C(\theta)$, y que los cambios después del *annealing* se distinguen claramente.

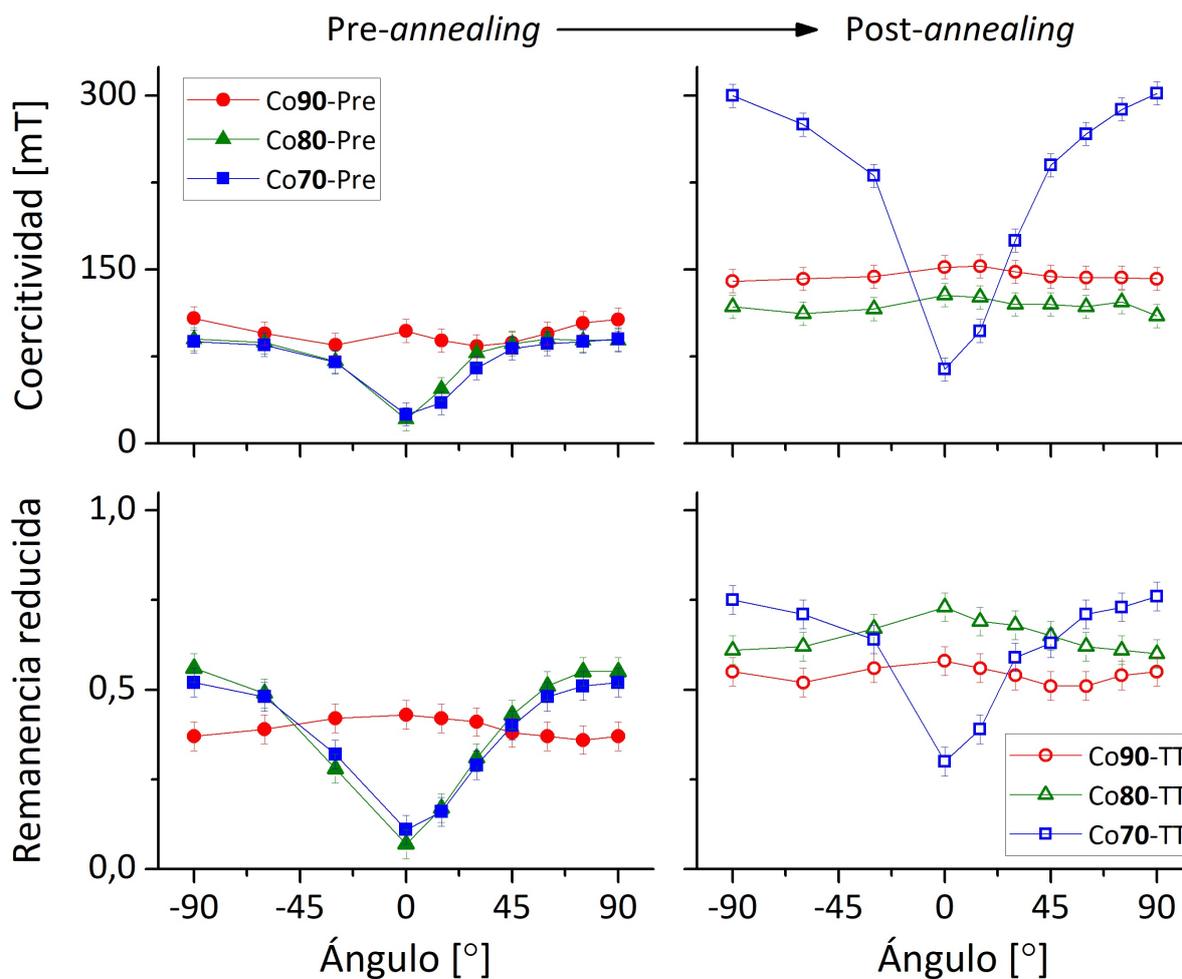


Figura 9.7. Curvas de (a,b) coercitividad y (c,d) remanencia normalizada en función del ángulo entre el campo aplicado y el eje de los nanohilos para las muestras (a,c) CoX-Pre (símbolos llenos) y (b,d) CoX-TT (símbolos vacíos). Los arreglos de nanohilos Co₉₀Pt₁₀, Co₈₀Pt₂₀ y Co₇₀Pt₃₀ están representados por círculos, triángulos y cuadrados, respectivamente.

9.4. Análisis y discusión

Para comprender el comportamiento magnético de cada muestra, recurrimos al análisis de las anisotropías magnéticas, también realizado en los [Capítulos 4 y 7](#). Según la [Ec. 4.1](#), la anisotropía magnética total K_{total} del sistema está compuesta por los aportes de la anisotropía de forma K_{fo} , la magneto-cristalina K_{mc} y la de interacción K_{int} . Podemos despreciar el efecto magneto-elástico (K_{me}) ya que la temperatura de fabricación y de las mediciones magnéticas coinciden y el tratamiento térmico fue efectuado con tiempos lentos, dando lugar a la relajación de las estructuras cristalinas.

Para la anisotropía de forma K_{fo} podemos establecer una cota superior (ver [Ec. 4.4](#)) considerando nanohilos de Co puro, con $\mu_0 M_S = 1,79 \text{ T}$ [[11](#)], infinitamente largos ($N_Z = 0$). El valor resultante es 640 kJ/m^3 . Para estimar la anisotropía de interacción K_{int} (ver [Ec. 4.5](#)), podemos usar que la porosidad de los moldes de este estudio es $P \approx 23\%$ (según la [Ec. 3.1](#) y los valores de d y d_{cc} de las membranas de AAO utilizadas) y fijar un valor máximo $K_{\text{int}} = -1170 \text{ kJ/m}^3$, que considera que todos los poros se han ocupado y la estructura de la red es perfectamente hexagonal. Como se puede ver en la [Figura 3.5 \(b\)](#), que muestra una membrana porosa similar a las empleadas en este estudio, se observa que la calidad es buena pero hay algunos sitios defectuosos, con cinco poros vecinos en vez de seis, y que la distancia entre vecinos no es constante. Por lo tanto, estimamos que las anisotropías reales K_{fo} y K_{int} de nuestros sistemas serán comparables (en valor absoluto). Como lo indica su signo contrario, ambas compiten por determinar el eje de fácil magnetización: la anisotropía de forma favorece el eje de los nanohilos y la de interacción, el plano del arreglo.

La anisotropía magneto-cristalina K_{mc} depende de las simetrías y texturas cristalinas. Para una red hexagonal *hcp* de un mono-cristal de Co, se ha reportado que $K_{\text{mc}} \approx 450 \text{ kJ/m}^3$ [[55](#)], favoreciendo la magnetización en la dirección del eje cristalográfico *c*. Por otra parte, en sistemas de Co puro con estructura *fcc* y una fuerte textura, K_{mc} puede alcanzar valores de hasta 270 kJ/m^3 [[260–262](#)]. En el caso de que el material sea policristalino y sin textura cristalográfica, la anisotropía magneto-cristalina se promedia a valores prácticamente nulos.

En el caso de las muestras Co90-Pre y Co90-TT, las dependencias angulares de la coercitividad y la remanencia reducida indican un comportamiento prácticamente isotrópico, es decir que las tres fuentes de anisotropía (K_{fo} , K_{mc} y K_{int}) están equilibradas. Este arreglo de nanohilos posee una red cristalina *hcp* con textura en las direcciones (010) y (011), orientadas a lo largo del eje de los hilos, y por lo tanto los ejes cristalinos *c* apuntan en el plano del arreglo ($\theta = 90^\circ$) y en una dirección intermedia entre $\theta = 0^\circ$ y $\theta = 90^\circ$, respectivamente (ver [Figura 9.5](#)). Por lo tanto, K_{mc} favorece (en promedio) la magnetización en un cierto ángulo θ con respecto a eje de los nanohilos.

La muestra Co₈₀Pt₂₀ es la única que demuestra una transición del eje de fácil magnetización después del tratamiento térmico, inicialmente en la dirección $\theta = 90^\circ$ (Co80-Pre) y luego isotrópico (Co80-TT). Este hecho coincide con que este arreglo de nanohilos es el único que transforma su fase cristalina, de *hcp* a *fcc*. Concluimos inevitablemente que la anisotropía

magneto-cristalina reorienta su dirección preferencial después del tratamiento térmico. Si bien Co80-Pre comparte la estructura cristalina con Co90-Pre y Co90-TT, la textura es completamente diferente. En los difractogramas correspondientes de la Figura 9.4, observamos que la reflexión del plano (011) en la muestra Co80-Pre está ausente, mientras que el pico (110) aparece claramente, lo que no ocurre en Co90-Pre ni en Co90-TT. Como las dos direcciones de su textura $-(010)$ y (110) están orientadas a lo largo de los nanohilos, los ejes cristalográficos c de todos los granos cristalinos de esta muestra yacen en el plano del arreglo (ver Figura 9.5), y por lo tanto K_{mc} favorece la magnetización en la dirección $\theta = 90^\circ$. De acuerdo a las mediciones experimentales, el eje de fácil magnetización de Co80-Pre está en este mismo ángulo, por lo tanto la suma de K_{mc} y K_{fo} supera a K_{int} .

Después del tratamiento térmico, la muestra Co80-TT se vuelve magnéticamente isotrópica, y también carece de textura cristalográfica. Este último hecho significa muy probablemente que $K_{mc} \approx 0$, y por lo tanto concluimos que $|K_{fo}| \approx |K_{int}|$. Según las Ecs. 4.4 y 4.5, las cotas superiores para K_{fo} y K_{int} dependen de la magnetización de saturación (como M_S^2), pero como la dependencia es la misma en ambos casos, la aproximación $|K_{fo}| \approx |K_{int}|$ implica que la porosidad del molde es tal que estas anisotropías se compensan, independientemente de M_S . Por lo tanto, esta información que obtenemos de la muestra Co80-TT es válida para todas las demás, ya que los moldes utilizados son los mismos y la relación de aspecto es lo suficiente elevada en todos los casos como para suponer $N_z \approx 0$.

Si volvemos a los casos de Co90-Pre y Co90-TT, sin un eje magnético de preferencia, este análisis nos dice que la anisotropía magneto-cristalina no debe desbalancear la ecuación en la suma de K_{total} . Lo que concluimos para esa muestra es que la textura cristalográfica es responsable de que K_{mc} apunte en promedio en una dirección intermedia entre el plano del arreglo y el eje de los nanohilos. Podemos suponer entonces que el ángulo θ es cercano a 45° , de manera que las contribuciones al plano de arreglo y a su eje perpendicular están equilibradas. Tampoco esperamos que el eje de fácil magnetización esté en $\theta = 45^\circ$, ya que el carácter policristalino de la muestra puede promediar las orientaciones acimutales.

Por otro lado, en las muestras Co70-Pre y Co70-TT la magnetización tiene preferencia por el plano del arreglo. Según el razonamiento que estamos siguiendo, $|K_{fo}| \approx |K_{int}|$ y por lo tanto la anisotropía magneto-cristalina debe apuntar en $\theta = 90^\circ$, para definir la anisotropía total. La fase cristalina de este arreglo de nanohilos (*fcc*) no cambia después del tratamiento térmico, y conserva su textura en la dirección (111), orientada a lo largo del eje de los nanohilos. Por lo tanto, podemos asumir que esta configuración cristalina contribuye a que la magnetización prefiera permanecer en el plano del arreglo, avalando el modelo planteado.

La importante mejora en la coercitividad y la remanencia en la muestra Co70-TT puede ser explicada por la relajación de la red cristalina (constante de red a mayor) a distancias más apropiadas para alojar a los átomos de Pt. Por último, es llamativo que esta composición, con un contenido de Pt de aproximadamente 30 at. %, es la que maximiza la coercitividad con respecto a las otras dos muestras a pesar de disponer de menos momentos magnéticos provenientes de los átomos de Co. Sin embargo, un estudio de Yamada *et al.* reporta que

las aleaciones de Co-Pt tienen una anisotropía magneto-cristalina uniaxial máxima cuando el contenido de Pt alcanza el 25 at. % [245], lo que permite explicar el comportamiento que observamos. El elevado campo coercitivo de la muestra Co70-TT supera a los reportados para nanohilos gruesos (con diámetros $d > 100$ nm) y películas delgadas en un amplio rango de composiciones, desde Co₉₀Pt₁₀ hasta Co₄₀Pt₆₀ (y con más contenido de Pt también, pues la aleación deja de ser ferromagnética) [245, 251–253, 255, 257–259].

En resumen, hemos descrito el comportamiento magnético de todas las muestras basándonos en las anisotropías magnéticas parciales y las estructuras cristalográficas. Con la suposición de que $|K_{fo}| \approx |K_{int}|$ para todos los arreglos de nanohilos (según la información obtenida en la muestra Co80-TT), la anisotropía magneto-cristalina K_{mc} es la que define el eje de fácil magnetización en todos los casos. De acuerdo a las fases cristalinas y las texturas observadas experimentalmente en cada muestra, la dirección de K_{mc} coincide con la esperada según nuestro modelo. Por otro lado, las elevadas coercitividads medidas en la muestra Co70-TT tienen sustento con los reportes de la literatura para esa composición de la aleación y también pueden explicarse con un proceso de relajación de la red cristalográfica.

9.5. Conclusiones

Medimos ciclos de histéresis con diferentes ángulos entre el campo aplicado y el eje de los nanohilos, y describimos el comportamiento del eje de fácil magnetización, la coercitividad y la remanencia reducida en cada muestra. Planteamos un modelo de anisotropías magnéticas parciales, en el cual inferimos de acuerdo a los datos experimentales que las anisotropías de forma y de interacción son aproximadamente iguales en todas las muestras, y compiten por definir si la magnetización prefiere estar a lo largo de los nanohilos o en el plano del arreglo. De esta manera, la anisotropía magneto-cristalina es la responsable de definir el eje de fácil magnetización. En cada muestra (antes y después del tratamiento térmico), los análisis de las fases cristalográficas y las texturas son consistentes con nuestro modelo y permiten explicar la dirección de la anisotropía magnética total o si la muestra es magnéticamente isotrópica.

Por otra parte, hasta ahora no hemos encontrado investigaciones sobre arreglos de nanohilos de Co-Pt con diámetros menores a 100 nm que manifiesten una anisotropía magnética total contenida en el plano del arreglo. En este estudio conseguimos este tipo de anisotropía con las muestras de composiciones Co₈₀Pt₂₀ y Co₇₀Pt₃₀, mostrando esta última una coercitividad muy superior después del annealing, mayor a las reportadas para arreglos de nanohilos con diámetros mayores a 100 nm y a películas delgadas en un rango de composiciones desde Co₉₀Pt₁₀ hasta Co₄₀Pt₆₀. Esta novedad representa un importante avance en las herramientas con las que se cuenta para diseñar sistemas magnéticos basados en la aleación Co-Pt con elevada anisotropía magnética.

Parte 4: Conclusión

10.1. Conclusiones generales

El objetivo general de esta tesis, la síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados y la comprensión de los procesos físicos y químicos que determinan sus propiedades magnéticas, fue cumplido satisfactoriamente. La hipótesis inicial, que suponía que el confinamiento unidimensional generaría propiedades distintas a las observadas macroscópicamente, se verificó en distintos sistemas.

En primer lugar, mejoramos las técnicas de fabricación de membranas de alúmina porosa y de síntesis de nanohilos por electrodeposición, lo que permitió aumentar la calidad de las muestras y el ritmo de producción ([Capítulo 3](#)). Somos capaces de fabricar moldes con diámetros de poro desde 20 hasta 65 nm, y con las técnicas del laboratorio del Grupo ICMM (Madrid) también podemos acceder a diámetros de aproximadamente 100 nm. Para tamaños mayores utilizamos membranas comerciales, llegando hasta los 300 nm. Además, tenemos la posibilidad de liberar los nanohilos del molde para investigarlos de manera aislada.

La investigación con arreglos de nanohilos de Ni puro reportó resultados novedosos para el estado del arte de estos sistemas. El [Capítulo 4](#) fue dedicado al estudio de la anisotropía magnética en función de la temperatura en arreglos de nanohilos con distintas geometrías, con diámetros desde 30 hasta 200 nm. Calculamos una constante de anisotropía efectiva para cada muestra y propusimos un método experimental para determinar su valor, con buen acuerdo. El arreglo de nanohilos con diámetros de 65 nm representó un caso especial en el cual la anisotropía efectiva cambia de signo a 140 K aproximadamente.

En el [Capítulo 5](#) fabricamos un nanocepillo de Ni compuesto por un arreglo ordenado de nanohilos de 60 nm de diámetro y una lámina continua sobre ellos. Estudiamos las propiedades magnéticas y comprobamos que entre estas estructuras se genera un acople parcial, y en general las propiedades del nanocepillo son dominadas por la lámina, salvo en la dirección del eje de los nanohilos, donde estos tienen una mayor influencia. Además, investigamos una aplicación electroquímica en la que este sistema es utilizado como electrodo para sensor etanol y probamos su eficiencia al exponerlo a un campo magnético externo. Los resultados demostraron que la respuesta del nanocepillo frente al etanol mejora en presencia

del campo magnético.

En colaboración con el Grupo *Superconductivity and Magnetism Division* (Leipzig) aislamos un nanohilo de Ni de 110 nm de diámetro para el estudio de las propiedades de transporte eléctrico (Capítulo 6). Medimos un comportamiento no lineal de la corriente en función del voltaje, el cual atribuimos a barreras de tipo Schottky. Planteamos que el nanohilo de Ni posee una capa de óxido en su superficie, originando interfaces metal–semiconductor. Utilizando un modelo de otros autores para un sistema similar y el resultado de las mediciones experimentales, estimamos un valor razonable para el espesor de esta capa de óxido. Por otro lado, la caracterización magnética sugiere un efecto de magneto-resistencia, en el cual la resistencia a lo largo del hilo disminuye al aplicar un campo magnético externo en esa dirección.

En el estudio del sistema Ni-Fe (Capítulo 7), sintetizamos arreglos de nanohilos de geometrías similares y distintas composiciones. Obtuvimos fases cristalinas muy inusuales para $\text{Ni}_{107}\text{Fe}_{93}$ y $\text{Ni}_{47}\text{Fe}_{53}$; este último caso resultó muy interesante porque coexisten una fase cristalina ordenada, magnéticamente dura, y otra desordenada, magnéticamente blanda. Las propiedades magnéticas de esta muestra fueron investigadas en profundidad y para explicar su anisotropía magnética y el modo de reversión de la magnetización propusimos un modelo basado en la intercalación de granos blandos-duros de estas fases cristalinas.

Las aleaciones Ni-Pd y Ni-Pt fueron investigadas en el Capítulo 8, en arreglos de nanohilos con composiciones cercanas a las equiatómicas y diámetros de 60 y 300 nm. Para el arreglo de nanohilos delgados de Ni-Pt, el análisis de las propiedades magnéticas nos permitió establecer distintas transiciones magnéticas que aplican a diferentes regiones de la muestra: una temperatura de Curie alrededor de 100 K y una temperatura de bloqueo cercana a los 10 K. Para explicar este comportamiento planteamos que en el material se generan núcleos magnéticos de distintos tamaños y con composiciones cristalina levemente distorsionadas con respecto al promedio, afectando las propiedades magnéticas, que son muy sensibles al orden cristalino para esta aleación. Con respecto a las muestras de Ni-Pd, comprobamos que el arreglo de nanohilos gruesos, de 300 nm de diámetro, es magnéticamente más duro que el de 60 nm de diámetro (contrariamente a lo esperado), y propusimos que este comportamiento puede deberse a la fuerte textura magnética y la mayor porosidad que presenta el arreglo de nanohilos gruesos.

Por último, en conjunto con el grupo ICMR realizamos una investigación sobre arreglos de nanohilos de 55 nm de diámetro de distintas composiciones de Co-Pt (Capítulo 9). Determinamos las propiedades cristalinas y magnéticas sin y con tratamiento térmico, y las relacionamos con un modelo simple de anisotropías magnéticas parciales para explicar el comportamiento del eje de fácil magnetización. Encontramos que la muestra con composición $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{30}$ es magnéticamente más dura que aquellas con mayor contenido de Co y presenta una anisotropía magnética en el plano, lo cual no ha sido reportado para arreglos de nanohilos de Co-Pt con diámetros menores a 100 nm.

10.2. Difusión de los resultados

Muchos de los resultados de las investigaciones realizadas durante esta tesis han sido comunicados públicamente a través de distintos medios. Esta tesis complementa esa difusión, y quedan pendientes de publicar algunos de los estudios. A continuación listamos un detalle de las comunicaciones previas y las proyectadas.

Año 2015

Congreso - Charla. Reunión de la Asociación Física Argentina N° 100. Merlo, San Luis.

Influencia de la temperatura en las anisotropías magnéticas de nanohilos de Ni.

Tema: [Capítulo 4](#).

Año 2016

Congreso - Póster. XVI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados. CABA, Buenos Aires.

Procesos de magnetización en nanohilos de Ni con distinta morfología.

Tema: [Capítulo 4](#).

Año 2017

Congreso - Póster. VII Reunión Nacional de Sólidos. Bahía Blanca, Buenos Aires.

Mecanismos de nucleación y crecimiento en películas de Fe sintetizadas por electroquímica sobre distintos sustratos de Al.

Tema: [Capítulo 3](#).

Congreso - Póster. VII Reunión Nacional de Sólidos. Bahía Blanca, Buenos Aires.

Nanoestructuras de níquel con acople magnético determinado por la morfología.

Temas: [Capítulo 5](#).

Congreso - Póster. NanoCórdoba 2017 (IV edición). Córdoba, Córdoba.

Efecto del potencial en las propiedades de láminas de PdNi fabricadas por electrodeposición.

Temas: [Capítulo 3](#), estudios preliminares para el [Capítulo 8](#).

Año 2018

Artículo - Revista. Current Applied Physics. Volumen 18, pp. 1240-1247.

Temperature dependence of the effective anisotropy in Ni nanowire arrays.

Tema: [Capítulo 4](#).

Artículo - Revista. Journal of Alloys and Compounds. Volumen 766, pp. 373-381.

L1₀-FeNi ordered phase in AC electrodeposited iron-nickel biphasic nanowires.

Tema: [Capítulo 7](#).

Congreso - Póster. XVIII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados. Berisso, Buenos Aires.

Inesperado efecto magnético de las aleaciones PtNi y PdNi en sistemas de nanohilos.

Temas: [Capítulo 3](#), estudios preliminares para el [Capítulo 8](#).

Año 2019

Congreso - Póster. Jornada Interdisciplinaria de Aplicaciones de Fenómenos de Superficie. Buenos Aires, Buenos Aires.

Láminas de hierro con nanoestructuras superficiales de hematita y magnetita electrodepositadas sobre sustratos de aluminio.

Tema: [Capítulo 3](#).

Escuela - Póster. IEEE Magnetics Society Summer School. Richmond, Estados Unidos.

CoPt Nanowires with tunable composition: Magnetic and Structural Characterization.

Tema: [Capítulo 9](#).

Proyecciones

Artículo enviado - Revista. Materials Science and Engineering B.

Enhanced in-plane magnetic anisotropy in thermally treated arrays of Co-Pt thin nanowires.

Tema: [Capítulo 9](#).

Artículo a elaborar - Revista.

Resultados sobre los arreglos de nanohilos de Ni-Pd y Ni-Pt ([Capítulo 8](#)).

Capítulo de libro. Nanowire Arrays: Advances in Research and Future Directions. Editorial: Nova Science Publishers.

Resultados sobre las propiedades magnéticas y catalíticas de arreglos de nanohilos y nanocepillos de Ni ([Capítulos 4 y 5](#)) y las propiedades de transporte eléctrico de un nanohilo aislado de Ni ([Capítulo 6](#)).

Agradecimientos

Esta tesis doctoral ha sido muy especial para mí y la he disfrutado mucho. Si me pregunto por qué, sé que una parte se debe a la actividad en sí, que es apasionante, pero la gran mayoría... se debe a la gente con quien compartí el proceso. Ellas y ellos son los que construyeron los buenos momentos, los que estaban ahí para festejar un buen resultado, un arranque de inspiración y para seguirme la corriente. Y también para aguantar las crisis, las nubes negras y los bajones pasajeros. O para simplemente estar, que no es poco.

Empiezo por mi directora/madre-académica de tesis, principal responsable de que todo haya ido tan bien. Cuando tuve que elegir un proyecto de trabajo final, un año antes de comenzar el doctorado, la mayoría de la gente a quien le pedí orientación me contestaba que más importante que el tema de estudio era con quién hacerlo... Siento que realicé una elección muy acertada en ese momento, y la renové durante esta tesis. Gracias por todo el cariño, la atención y las enseñanzas. Y por tirar siempre para adelante, me parece impresionante la cantidad de veces que llegaba abatido a esa oficina y después de una enérgica charla con ella salía renovado y con buenas perspectivas.

Otra gran persona ha sido mi compañera de vida Naty. Sin ella la tesis no habría sido ni la mitad de buena. Sabe tanto de nanohilos como yo, con todo lo que le he contado. Hemos tenido que tomar grandes decisiones juntos, y la generosidad y valentía de su parte es algo que me deja sin palabras. Gracias por estar siempre a mi lado.

Un importante pilar en este camino ha sido mi familia, y les estoy muy agradecido por todo lo que me han dado, por su amor y apoyo. Por aceptarme como soy y aconsejarme con las mejores intenciones. Gracias a las abuelas y abuelos, los que están y los que ya no. A los tíos, primos, cuñados y todo el equipo familiar. Y en especial, gracias a Mamá y Papá, Juli y Nacho.

También están los compañeros y amigos del día a día, los que hacen agradable cada jornada. A mis compañeras de laboratorio, Sole y Sofi, de esas épocas en las que disfrutábamos de la mejor oficina de la facultad, muchas gracias. A Mecha, Ele, Guille y Colo, el equipo casi-vegano, con esas charlas filosóficas y delirantes: gracias, me llevo los mejores almuerzos de recuerdo. Y a Gon y Negra les agradezco por esos encuentros espontáneos, por los minutos robados para ponernos al día y pasar un buen rato.

Les agradezco enormemente a mis amigos incondicionales, con los que tenemos un

largo historial de anécdotas, salidas, peleas, risas y charlas profundas. Gracias Juan, Colo y Santi.

En las investigaciones muchas veces llegamos a callejones aparentemente sin salida. De allí usualmente nos rescataba Silvia Urreta, con su talento especial para ver las cosas con claridad y transmitir buenas ideas. Muchas gracias por esa ayuda, por su paciencia en las reuniones de intrincados planteos científicos y por las agradables conversaciones.

Para trabajar con los nanohilos necesité aplicar mucha química, y no hubiera sido posible sin la ayuda de personas formadas en el área y con tanta buena voluntad. Gracias a Julieta Riva, María del Carmen Aguirre, Fabiana Gutiérrez y Marcela Rodríguez.

Por último, un agradecimiento muy especial para todos los que me ayudaron en las mediciones experimentales y los trabajos de laboratorio. A los integrantes del Grupo Ciencia de Materiales, por las consultas frecuentes y esas reuniones tan divertidas. A la gente del LAMARX, por tantas horas compartidas. A los técnicos de los talleres de FAMAF, por la excelente calidad de sus trabajos; y a Alberto Caneiro, de Y-TEC, por su pericia en el TEM y su buena predisposición.

Bibliografía

- [1] R. P. Feynman, "There's plenty of room at the bottom," 1959. Reunión anual de la APS.
- [2] The Royal Swedish Academy of Sciences, *The Noble Prize in Physics 1986*. Premio otorgado a Ernst Ruska (1/2), Gerd Binnig (1/4) y Heinrich Rohrer (1/2).
- [3] M. W. Browne, "2 researchers spell "I.B.M." atom by atom," *The New York Times*, vol. Abril, no. Sección B, p. 11, 1990.
- [4] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, no. 6348, p. 56, 1991.
- [5] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, y J. C. Vartuli, "Synthetic mesoporous crystalline material," Mar. 24 1992. Patente de USA 5,098,684.
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, y A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [7] The Royal Swedish Academy of Sciences, *The Noble Prize in Physics 2010*. Premio otorgado a Andre Geim (1/2) y Konstantin Novoselov (1/2).
- [8] R. A. Española, "Diccionario de la lengua española (22. aed.)," Consultado en <http://www.rae.es/rae.html>, vol. 126, 2001.
- [9] ISO, "Iso/ts 80004-2: 2015 nanotechnologies–vocabulary–part 2: Nano-objects," 2015.
- [10] M. S. Uddin, *Nanoparticles as Nanopharmaceuticals: Smart Drug Delivery System*, pp. 85–120. CRC Press, 02 2019.
- [11] B. D. Cullity y C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [12] M. Mehrmohammadi, K. Yoon, M. Qu, K. P. Johnston, y S. Emelianov, "Enhanced pulsed magneto-motive ultrasound imaging using superparamagnetic nanoclusters," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 4, p. 045502, 2010.
- [13] D. L. Leslie-Pelecky y R. D. Rieke, "Magnetic properties of nanostructured materials," *Chemistry of materials*, vol. 8, no. 8, pp. 1770–1783, 1996.
- [14] Y. Prado, L. Lisnard, D. Heurtaux, G. Rogez, A. Gloter, O. Stéphan, N. Dia, E. Rivière, L. Catala, y T. Mallah, "Tailored coordination nanoparticles: assessing the magnetic single-domain critical size," *Chemical Communications*, vol. 47, no. 3, pp. 1051–1053, 2011.
- [15] B. Sampedro, P. Crespo, A. Hernando, R. Litrán, J. S. López, C. L. Cartes, A. Fernandez, J. Ramírez, J. G. Calbet, y M. Vallet, "Ferromagnetism in fcc twinned 2.4 nm size Pd nanoparticles," *Physical review letters*, vol. 91, no. 23, p. 237203, 2003.
- [16] F. Klappenberger, R. Hellwig, P. Du, T. Paintner, M. Uphoff, L. Zhang, T. Lin, B. A. Moghanaki, M. Paszkiewicz, I. Vobornik, *et al.*, "Functionalized graphdiyne nanowires: On-surface synthesis and assessment of band structure, flexibility, and information storage potential," *Small*, vol. 14, no. 14, p. 1704321, 2018.
- [17] Y. P. Ivanov, A. Chuvilin, S. Lopatin, y J. Kosel, "Modulated magnetic nanowires for controlling domain wall motion: toward 3D magnetic memories," *ACS nano*, vol. 10, no. 5, pp. 5326–5332, 2016.
- [18] A. Samardak, E. Sukovatitsina, A. Ognev, L. Chebotkevich, R. Mahmoodi, S. Peighambari, M. Hosseini, y F. Nasirpouri, "High-density nickel nanowire arrays for data storage applications," vol. 345, p. 012011, IOP Publishing, 2012. Journal of Physics: Conference Series.
- [19] A. Sharma, G. M. Orlowski, Y. Zhu, D. Shore, S. Y. Kim, M. D. DiVito, A. Hubel, y B. J. Stadler, "Inducing

- cells to disperse nickel nanowires via integrin-mediated responses," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 13, p. 135102, 2015.
- [20] F. Sanchez y K. Sobolev, "Nanotechnology in concrete—a review," *Construction and building materials*, vol. 24, no. 11, pp. 2060–2071, 2010.
- [21] X. T. Vu, J. F. Eschermann, R. Stockmann, R. GhoshMoulick, A. Offenhäusser, y S. Ingebrandt, "Top-down processed silicon nanowire transistor arrays for biosensing," *physica status solidi (a)*, vol. 206, no. 3, pp. 426–434, 2009.
- [22] Y. Jiang, X.-M. Meng, W.-C. Yiu, J. Liu, J.-X. Ding, C.-S. Lee, y S.-T. Lee, "Zinc selenide nanoribbons and nanowires," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 9, pp. 2784–2787, 2004.
- [23] Q. Yang, J. Sha, X. Ma, y D. Yang, "Synthesis of NiO nanowires by a sol-gel process," *Materials Letters*, vol. 59, no. 14-15, pp. 1967–1970, 2005.
- [24] Z. Zhang, D. A. Blom, Z. Gai, J. R. Thompson, J. Shen, y S. Dai, "High-yield solvothermal formation of magnetic CoPt alloy nanowires," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 25, pp. 7528–7529, 2003.
- [25] C. Mao, D. J. Solis, B. D. Reiss, S. T. Kottmann, R. Y. Sweeney, A. Hayhurst, G. Georgiou, B. Iverson, y A. M. Belcher, "Virus-based toolkit for the directed synthesis of magnetic and semiconducting nanowires," *Science*, vol. 303, no. 5655, pp. 213–217, 2004.
- [26] L. Piraux, G. Hamoir, A. Encinas, J. De La Torre Medina, y F. Abreu Araujo, "Influence of the packing fraction and host matrix on the magnetoelastic anisotropy in Ni nanowire composite arrays," *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 12, p. 123907, 2013.
- [27] F. Meneses, S. E. Urreta, J. Escrig, y P. G. Bercoff, "Temperature dependence of the effective anisotropy in Ni nanowire arrays," *Current Applied Physics*, vol. 18, no. 11, pp. 1240–1247, 2018.
- [28] L. Zaraska, M. Jaskuła, y G. D. Sulka, "Porous anodic alumina layers with modulated pore diameters formed by sequential anodizing in different electrolytes," *Materials Letters*, vol. 171, pp. 315–318, 2016.
- [29] D. Li, L. Zhao, C. Jiang, y J. G. Lu, "Formation of anodic aluminum oxide with serrated nanochannels," *Nano letters*, vol. 10, no. 8, pp. 2766–2771, 2010.
- [30] J. D. L. T. Medina, G. Hamoir, Y. Velázquez-Galván, S. Pouget, H. Okuno, L. Vila, A. Encinas, y L. Piraux, "Large magnetic anisotropy enhancement in size controlled Ni nanowires electrodeposited into nanoporous alumina templates," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 14, p. 145702, 2016.
- [31] N. Adeela, K. Maaz, U. Khan, S. Karim, M. Ahmad, M. Iqbal, S. Riaz, X. Han, y M. Maqbool, "Fabrication and temperature dependent magnetic properties of nickel nanowires embedded in alumina templates," *Ceramics International*, vol. 41, no. 9, pp. 12081–12086, 2015.
- [32] H. Li, C. Xu, G. Zhao, Y. Su, T. Xu, y H. Li, "Fabrication and magnetic properties of amorphous $\text{Co}_{0.71}\text{Pt}_{0.29}$ nanowire arrays," *Solid state communications*, vol. 132, no. 6, pp. 399–403, 2004.
- [33] S. Shamaila, R. Sharif, J. Chen, H. Liu, y X. Han, "Magnetic field annealing dependent magnetic properties of $\text{Co}_{90}\text{Pt}_{10}$ nanowire arrays," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, no. 24, pp. 3984–3989, 2009.
- [34] W. Li, Y. Peng, G. A. Jones, T. H. Shen, y G. Hill, "Co-rich cobalt platinum nanowire arrays: Effects of annealing," *Journal of applied physics*, vol. 97, no. 3, p. 034308, 2005.
- [35] W. Li y T. H. Shen, "Composition and annealing temperature dependent properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$ ($0 < x \leq 0.2$) alloy nanowire arrays," *Journal of applied physics*, vol. 97, no. 10, p. 10J706, 2005.
- [36] L. Forzani, C. Ramos, E. Vassallo Brigneti, A. Gennaro, y R. Koropeccki, "Negative thermal expansion of nanoporous anodic aluminum oxide membranes," *Applied Physics Letters*, vol. 114, no. 11, p. 111901, 2019.
- [37] E. Berganza, M. Jaafar, C. Bran, J. A. Fernández-Roldán, O. Chubykalo-Fesenko, M. Vázquez, y A. Asenjo, "Multisegmented nanowires: a step towards the control of the domain wall configuration," *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, pp. 1–8, 2017.
- [38] A. Ramazani, V. Asgari, A. Montazer, y M. A. Kashi, "Tuning magnetic fingerprints of FeNi nanowire arrays by varying length and diameter," *Current Applied Physics*, vol. 15, no. 7, pp. 819–828, 2015.
- [39] S. Raviolo, A. Pereira, D. M. A. Jaimes, J. Escrig, y N. Bajales, "Angular dependence of the magnetic

- properties of Permalloy nanowire arrays: A comparative analysis between experiment and simulation," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, p. 166240, 2019.
- [40] J. Riva, G. Pozo-López, A. Condó, L. Fabietti, y S. Urreta, "Low temperature ferromagnetism in rh-rich fe-rh granular nanowires," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 747, pp. 1008–1017, 2018.
- [41] F. Meneses, A. Pedernera, C. Blanco, N. Bajales, S. E. Urreta, y P. G. Bercoff, "L1₀-feni ordered phase in AC electrodeposited iron-nickel biphasic nanowires," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 766, pp. 373–381, 2018.
- [42] J. S. Riva, G. Pozo-López, A. M. Condó, J. M. Levingston, L. M. Fabietti, y S. E. Urreta, "Magnetic viscosity in iron-rhodium nanowires," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 709, pp. 531–534, 2017.
- [43] J. S. Riva, G. Pozo-López, A. Condó, M. Viqueira, S. Urreta, D. Cornejo, y L. Fabietti, "Biphasic FeRh nanowires synthesized by AC electrodeposition," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 688, pp. 804–813, 2016.
- [44] F. Meneses y P. G. Bercoff, "Influence of the porosity on the magnetic properties of Ni nanowires arrays," *Matéria (Rio de Janeiro)*, vol. 20, no. 3, pp. 722–730, 2015.
- [45] M. S. Viqueira, N. Bajales, S. E. Urreta, y P. G. Bercoff, "Magnetization mechanisms in ordered arrays of polycrystalline Fe_{100-x}Co_x nanowires," *Journal of Applied Physics*, vol. 117, no. 20, p. 204302, 2015.
- [46] M. S. Viqueira, S. E. García, S. E. Urreta, G. P. López, y L. M. Fabietti, "Hysteresis properties of hexagonal arrays of FePd nanowires," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 49, no. 8, pp. 4498–4501, 2013.
- [47] N. Bajales, L. Avalle, S. E. Urreta, P. G. Bercoff, *et al.*, "Low-dimensional magnetic systems in nanopore arrays," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 49, no. 8, pp. 4610–4613, 2013.
- [48] A. D. McNaught y A. D. McNaught, *Compendium of Chemical Terminology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [49] A. d. J. Motheo, S. Machado, F. Rabelo, y J. Santos Jr, "Electrochemical study of ethanol oxidation on nickel in alkaline media," *J. Braz. Chem. Soc*, vol. 5, no. 3, pp. 161–165, 1994.
- [50] S. Ci, T. Huang, Z. Wen, S. Cui, S. Mao, D. A. Steeber, y J. Chen, "Nickel oxide hollow microsphere for non-enzyme glucose detection," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 54, pp. 251–257, 2014.
- [51] M. Sagawa, S. Hirose, H. Yamamoto, S. Fujimura, y Y. Matsuura, "Nd-Fe-B permanent magnet materials," *Japanese journal of applied physics*, vol. 26, no. 6R, p. 785, 1987.
- [52] T. Whitney, P. Searson, J. Jiang, y C. Chien, "Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires," *Science*, vol. 261, no. 5126, pp. 1316–1319, 1993.
- [53] C. R. Martin, "Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach," *Science*, vol. 266, no. 5193, pp. 1961–1966, 1994.
- [54] D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moskovits, y J. M. Xu, "Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 33, pp. 14037–14047, 1996.
- [55] R. Ferré, K. Ounadjela, J. George, L. Piraux, y S. Dubois, "Magnetization processes in nickel and cobalt electrodeposited nanowires," *Physical Review B*, vol. 56, no. 21, p. 14066, 1997.
- [56] L. Piraux, J. George, J. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela, y A. Fert, "Giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 65, no. 19, pp. 2484–2486, 1994.
- [57] A. Blondel, J. P. Meier, B. Doudin, y J.-P. Ansermet, "Giant magnetoresistance of nanowires of multilayers," *Applied Physics Letters*, vol. 65, no. 23, pp. 3019–3021, 1994.
- [58] K. Liu, K. Nagodawithana, P. Searson, y C. Chien, "Perpendicular giant magnetoresistance of multilayered Co/Cu nanowires," *Physical Review B*, vol. 51, no. 11, p. 7381, 1995.
- [59] H. Masuda y K. Fukuda, "Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina," *science*, vol. 268, no. 5216, pp. 1466–1468, 1995.
- [60] S. Kitai, Z. Zheng-Jun, S. Ji, y Y. Nakamura, "Characterization of copt nanowire fabricated by glancing angle deposition," *Chinese Physics B*, vol. 24, no. 5, p. 056201, 2015.
- [61] J. Mallet, K. Yu-Zhang, C.-L. Chien, T. S. Eagleton, y P. C. Searson, "Fabrication and magnetic properties of fcc Co_x Pt_{1-x} nanowires," *Applied physics letters*, vol. 84, no. 19, pp. 3900–3902, 2004.

- [62] G. Barucca, T. Speliotis, G. Giannopoulos, D. Niarchos, B. Rutkowski, A. Czyrska-Filemonowicz, E. Agostinelli, S. Laureti, A. Testa, y G. Varvaro, "Magnetic anisotropy phase-graded A1/L1₀-FePt films on amorphous glass substrates," *Materials & Design*, vol. 123, pp. 147–153, 2017.
- [63] J.-H. Gao, Q.-F. Zhan, W. He, D.-L. Sun, y Z.-H. Cheng, "Synthesis and magnetic properties of Fe₃Pt nanowire arrays fabricated by electrodeposition," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 23, p. 232506, 2005.
- [64] C. Bran, E. Berganza, J. A. Fernandez-Roldan, E. M. Palmero, J. Meier, E. Calle, M. Jaafar, M. Foerster, L. Aballe, A. Fraile Rodriguez, *et al.*, "Magnetization ratchet in cylindrical nanowires," *ACS nano*, vol. 12, no. 6, pp. 5932–5939, 2018.
- [65] D. Qin, L. Cao, Q. Sun, Y. Huang, y H. Li, "Fine magnetic properties obtained in FeCo alloy nanowire arrays," *Chemical Physics Letters*, vol. 358, no. 5-6, pp. 484–488, 2002.
- [66] H. Zhu, S. Yang, G. Ni, S. Tang, y Y. Du, "Fabrication and magnetic properties of Fe₁₄Ni₈₆ alloy nanowire array," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 13, no. 8, p. 1727, 2001.
- [67] C. Bran, J. A. Fernández-Roldán, E. M. Palmero, E. Berganza, J. Guzman, R. Del Real, A. Asenjo, A. F. Rodríguez, M. Foerster, L. Aballe, *et al.*, "Direct observation of transverse and vortex metastable magnetic domains in cylindrical nanowires," *Physical Review B*, vol. 96, no. 12, p. 125415, 2017.
- [68] H. Zhu, S. Yang, G. Ni, D. Yu, y Y. Du, "Fabrication and magnetic properties of Co₆₇Ni₃₃ alloy nanowire array," *Scripta materialia*, vol. 44, no. 8-9, pp. 2291–2295, 2001.
- [69] S. Yang, H. Zhu, D. Yu, Z. Jin, S. Tang, y Y. Du, "Preparation and magnetic property of Fe nanowire array," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 222, no. 1-2, pp. 97–100, 2000.
- [70] F. Guo, K. Cheng, K. Ye, G. Wang, y D. Cao, "Preparation of nickel-cobalt nanowire arrays anode electrocatalyst and its application in direct urea/hydrogen peroxide fuel cell," *Electrochimica Acta*, vol. 199, pp. 290–296, 2016.
- [71] W. Wang, F. Lv, B. Lei, S. Wan, M. Luo, y S. Guo, "Tuning nanowires and nanotubes for efficient fuel-cell electrocatalysis," *Advanced Materials*, vol. 28, no. 46, pp. 10117–10141, 2016.
- [72] S. Sun, F. Jaouen, y J.-P. Dodelet, "Controlled growth of Pt nanowires on carbon nanospheres and their enhanced performance as electrocatalysts in PEM fuel cells," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 20, pp. 3900–3904, 2008.
- [73] C. Du, M. Chen, W. Wang, y G. Yin, "Nanoporous PdNi alloy nanowires as highly active catalysts for the electro-oxidation of formic acid," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 3, no. 2, pp. 105–109, 2010.
- [74] A. Zhukov, J. Garcia Beneytez, y M. Vázquez, "Dispositivo magnetoelástico para la identificación y autenticación de firmas," *Patente de España*, vol. 9600172, 1996.
- [75] Z. Yang, T. Albrow-Owen, H. Cui, J. Alexander-Webber, F. Gu, X. Wang, T.-C. Wu, M. Zhuge, C. Williams, P. Wang, *et al.*, "Single-nanowire spectrometers," *Science*, vol. 365, no. 6457, pp. 1017–1020, 2019.
- [76] Sarah Collins, *Nanowires replace Newton's famous glass prism*. University of Cambridge, 2019.
- [77] F. Meneses, "Propiedades magnéticas estructurales de nanohilos de Ni sintetizados en membranas de alúmina porosa," Tesis de Licenciatura en Física, FAMAf, Universidad Nacional de Córdoba, 2015. URL <https://rdu.unc.edu.ar/handle/11086/2794>.
- [78] G. S. Abo, Y.-K. Hong, J. Park, J. Lee, W. Lee, y B.-C. Choi, "Definition of magnetic exchange length," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 49, no. 8, pp. 4937–4939, 2013.
- [79] P. Gaunt, "Magnetic viscosity and thermal activation energy," *Journal of applied physics*, vol. 59, no. 12, pp. 4129–4132, 1986.
- [80] M. Knobel, W. Nunes, L. Socolovsky, E. De Biasi, J. Vargas, y J. Denardin, "Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 8, no. 6, pp. 2836–2857, 2008.
- [81] F. Tournus y A. Tamion, "Magnetic susceptibility curves of a nanoparticle assembly II. simulation and analysis of ZFC/FC curves in the case of a magnetic anisotropy energy distribution," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, no. 9, pp. 1118–1127, 2011.
- [82] I. Bruvera, P. Mendoza Zélis, M. Pilar Calatayud, G. F. Goya, y F. H. Sánchez, "Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly," *Journal of Applied*

Physics, vol. 118, no. 18, p. 184304, 2015.

- [83] H. Mamiya, M. Ohnuma, I. Nakatani, y T. Furubayashim, "Extraction of blocking temperature distribution from zero-field-cooled and field-cooled magnetization curves," *IEEE transactions on magnetics*, vol. 41, no. 10, pp. 3394–3396, 2005.
- [84] J. Micha, B. Dieny, J. Régnard, J. Jacquot, y J. Sort, "Estimation of the Co nanoparticles size by magnetic measurements in Co/SiO₂ discontinuous multilayers," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272, pp. E967–E968, 2004.
- [85] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid state physics*. New York: Holt, Rinehart & Winston, 1976.
- [86] J. S. Kasper y K. Lonsdale, "International tables for X-ray crystallography, vol. II," *Kynoch, Birmingham, UK*, pp. 101–150, 1972.
- [87] A. L. Patterson, "The Scherrer formula for X-ray particle size determination," *Physical Review*, vol. 56, no. 10, p. 978, 1939.
- [88] H. Ibach y H. Lüth, *Solid-State Physics*. Springer, 2009.
- [89] M. P. Marder, *Condensed matter physics*. John Wiley & Sons, 2010.
- [90] R. S. Guzman, J. Vilche, y A. Arvia, "The kinetics and mechanism of the nickel electrode—III. the potentiodynamic response of nickel electrodes in alkaline solutions in the potential region of Ni(OH)₂ formation," *Corrosion Science*, vol. 18, no. 8, pp. 765–778, 1978.
- [91] X.-k. Tian, X.-y. Zhao, C. Yang, Z.-b. Pi, S.-x. Zhang, *et al.*, "Performance of ethanol electro-oxidation on Ni–Cu alloy nanowires through composition modulation," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 21, p. 215711, 2008.
- [92] M. S. Houache, E. Cossar, S. Ntais, y E. A. Baranova, "Electrochemical modification of nickel surfaces for efficient glycerol electrooxidation," *Journal of Power Sources*, vol. 375, pp. 310–319, 2018.
- [93] C. S. Tettamanti, M. L. Ramírez, F. A. Gutierrez, P. G. Bercoff, G. A. Rivas, y M. C. Rodríguez, "Nickel nanowires-based composite material applied to the highly enhanced non-enzymatic electro-oxidation of ethanol," *Microchemical Journal*, vol. 142, pp. 159–166, 2018.
- [94] G. I. A. Note, "Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy," *GamryInstrument*, www.gamry.com, 2006.
- [95] J. González-Velasco, *Métodos Experimentales en Electroquímica Volumen IV*. Editorial Cultivalibros, 2012.
- [96] P. R. Bueno, G. Mizzon, y J. J. Davis, "Capacitance spectroscopy: a versatile approach to resolving the redox density of states and kinetics in redox-active self-assembled monolayers," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 116, no. 30, pp. 8822–8829, 2012.
- [97] I. V. Roslyakov, E. O. Gordeeva, y K. S. Napolskii, "Role of electrode reaction kinetics in self-ordering of porous anodic alumina," *Electrochimica Acta*, vol. 241, pp. 362–369, 2017.
- [98] W. Lee y S.-J. Park, "Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures," *Chemical reviews*, vol. 114, no. 15, pp. 7487–7556, 2014.
- [99] G. D. Sulka, "Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing," *Nanostructured materials in electrochemistry*, vol. 1, pp. 1–116, 2008.
- [100] I. Mínguez-Bacho, S. Rodríguez-López, A. Climent, D. Fichou, M. Vázquez, y M. Hernández-Vélez, "Influence of sulfur incorporation into nanoporous anodic alumina on the volume expansion and self-ordering degree," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 49, pp. 27392–27400, 2015.
- [101] M. Vázquez, *Magnetic nano-and microwires*. Elsevier, 2015.
- [102] M. Vázquez, K. Pirola, J. Torrejón, D. Navas, y M. Hernández-Vélez, "Magnetic behaviour of densely packed hexagonal arrays of Ni nanowires: Influence of geometric characteristics," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 294, no. 2, pp. 174–181, 2005.
- [103] C. Bran, A. Espejo, E. M. Palmero, J. Escrig, y M. Vázquez, "Angular dependence of coercivity with temperature in Co-based nanowires," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 396, pp. 327–332, 2015.
- [104] E. Jafari-Khamse, M. A. Kashi, y A. Ramazani, "Angular dependence of interactions in polycrystalline Co nanowire arrays," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 159, pp. 128–138, 2015.

- [105] C. Han, S. Yang, K. Chang, P. Wang, R.-i. Murakami, y X. Song, "Structure transition and magnetism of bcc-Ni nanowires," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, no. 5, pp. 1004–1010, 2015.
- [106] F. Tian, Z. Huang, y L. Whitmore, "Fabrication and magnetic properties of Ni nanowire arrays with ultrahigh axial squareness," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, no. 24, pp. 8537–8541, 2012.
- [107] J. Escrig, R. Lavin, J. Palma, J. Denardin, D. Altbir, A. Cortes, y H. Gomez, "Geometry dependence of coercivity in Ni nanowire arrays," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 7, p. 075713, 2008.
- [108] X. W. Wang, G. T. Fei, X. J. Xu, Z. Jin, y L. D. Zhang, "Size-dependent orientation growth of large-area ordered Ni nanowire arrays," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 51, pp. 24326–24330, 2005.
- [109] E. M. Palmero, C. Bran, R. del Real, C. Magen, y M. Vázquez, "Magnetic behavior of NiCu nanowire arrays: compositional, geometry and temperature dependence," *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 3, p. 033908, 2014.
- [110] M. A. Kashi, A. Ramazani, S. Doudafkan, y A. Esmaeily, "Microstructure and magnetic properties in arrays of ac electrodeposited $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ nanowires induced by the continuous and pulse electrodeposition," *Applied Physics A*, vol. 102, no. 3, pp. 761–764, 2011.
- [111] G. Kartopu, O. Yalçın, M. Es-Souni, y A. Başaran, "Magnetization behavior of ordered and high density Co nanowire arrays with varying aspect ratio," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 9, p. 093915, 2008.
- [112] T. Ohgai, "Magnetoresistance of nanowires electrodeposited into anodized aluminum oxide nanochannels," *Nanotechnology and Nanomaterials. Vuko-var: INTECH*, pp. 101–125, 2012.
- [113] J.-Y. Miao, Z.-L. Xu, X.-Y. Zhang, N. Wang, Z.-Y. Yang, y P. Sheng, "Micropumps based on the enhanced electroosmotic effect of aluminum oxide membranes," *Advanced materials*, vol. 19, no. 23, pp. 4234–4237, 2007.
- [114] K. Nielsch, F. Müller, A.-P. Li, y U. Gösele, "Uniform nickel deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition," *Advanced Materials*, vol. 12, no. 8, pp. 582–586, 2000.
- [115] F. Burriel-Martí, F. L. Conde, y S. A. Jimeno, *Química analítica cualitativa*. Paraninfo, 1967.
- [116] S. Hayashi y T. Huzimura, "The effect of plastic deformation on the coercive force and initial permeability of nickel single crystals," *Transactions of the Japan Institute of Metals*, vol. 5, no. 2, pp. 127–131, 1964.
- [117] M. Hanson y C. Johansson, "Temperature dependence of hysteresis loops of Ni films-characteristics of fine-grained structure," in *Magnetic Hysteresis in Novel Magnetic Materials*, pp. 499–503, Springer, 1997.
- [118] F. C. Fonseca, G. F. Goya, R. F. Jardim, R. Muccillo, N. L. Carreño, E. Longo, y E. R. Leite, "Magnetic properties of Ni nanoparticles embedded in amorphous SiO_2 ," *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 746, 2002.
- [119] H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, y D. J. Sellmyer, "Structure and magnetic properties of ferromagnetic nanowires in self-assembled arrays," *Physical Review B*, vol. 65, no. 13, p. 134426, 2002.
- [120] A.-K. Michel, A. C. Niemann, T. Boehnert, S. Martens, J. M. M. Moreno, D. Goerlitz, R. Zierold, H. Reith, V. Vega, V. M. Prida, *et al.*, "Temperature gradient-induced magnetization reversal of single ferromagnetic nanowires," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, no. 49, p. 494007, 2017.
- [121] D. Navas, K. Pirota, P. Mendoza Zelis, D. Velazquez, C. Ross, y M. Vazquez, "Effects of the magnetoelastic anisotropy in Ni nanowire arrays," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 7, p. 07D523, 2008.
- [122] A. Kumar, S. Fähler, H. Schloerb, K. Leistner, y L. Schultz, "Competition between shape anisotropy and magnetoelastic anisotropy in Ni nanowires electrodeposited within alumina templates," *Physical Review B*, vol. 73, no. 6, p. 064421, 2006.
- [123] H. Zeng, S. Michalski, R. D. Kirby, D. J. Sellmyer, L. Menon, y S. Bandyopadhyay, "Effects of surface morphology on magnetic properties of Ni nanowire arrays in self-ordered porous alumina," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 4, p. 715, 2002.
- [124] E. Vilanova Vidal, Y. P. Ivanov, H. Mohammed, y J. Kosel, "A detailed study of magnetization reversal in individual Ni nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 3, p. 032403, 2015.
- [125] S.-Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, S.-i. Todoroki, Y. K. Takahashi, y K. Hono, "Fabrication and characteristics

- of ordered Ni nanostructures on glass by anodization and direct current electrodeposition," *Chemistry of materials*, vol. 14, no. 11, pp. 4595–4602, 2002.
- [126] J. D. L. T. Medina, M. Darques, y L. Piraux, "Strong low temperature magnetoelastic effects in template grown Ni nanowires," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 3, p. 032008, 2008.
- [127] L. Vivas, M. Vázquez, V. Vega, J. García, W. d. O. d. Rosa, R. del Real, y V. Prida, "Temperature dependent magnetization in Co-base nanowire arrays: role of crystalline anisotropy," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 7, p. 07A325, 2012.
- [128] C. Bran, E. M. Palmero, Z.-A. Li, R. Del Real, M. Spasova, M. Farle, y M. Vázquez, "Correlation between structure and magnetic properties in $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$ nanowires: the roles of composition and wire diameter," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 48, no. 14, p. 145304, 2015.
- [129] A. Encinas-Oropesa, M. Demand, L. Piraux, I. Huynen, y U. Ebels, "Dipolar interactions in arrays of nickel nanowires studied by ferromagnetic resonance," *Physical Review B*, vol. 63, no. 10, p. 104415, 2001.
- [130] F. Zighem, T. Maurer, F. Ott, y G. Chaboussant, "Dipolar interactions in arrays of ferromagnetic nanowires: A micromagnetic study," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 1, p. 013910, 2011.
- [131] R. M. Bozorth, "Ferromagnetism," ISBN 0-7803-1032-2, Wiley-VCH, p. 992, 1993.
- [132] R. C. O'handley, *Modern magnetic materials: principles and applications*. Wiley, 2000.
- [133] A. Hultgren, M. Tanase, E. J. Felton, K. Bhadriraju, A. K. Salem, C. S. Chen, y D. H. Reich, "Optimization of yield in magnetic cell separations using nickel nanowires of different lengths," *Biotechnology progress*, vol. 21, no. 2, pp. 509–515, 2005.
- [134] A. Hultgren, M. Tanase, C. Chen, G. Meyer, y D. Reich, "Cell manipulation using magnetic nanowires," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 10, pp. 7554–7556, 2003.
- [135] M. P. Proenca, C. T. Sousa, J. Ventura, M. Vazquez, y J. P. Araujo, "Ni growth inside ordered arrays of alumina nanopores: Enhancing the deposition rate," *Electrochimica Acta*, vol. 72, pp. 215–221, 2012.
- [136] K. Nielsch, R. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gösele, S. Fischer, y H. Kronmüller, "Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 9, pp. 1360–1362, 2001.
- [137] R. Skomski, H. Zeng, y D. Sellmyer, "Incoherent magnetization reversal in nanowires," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 249, no. 1-2, pp. 175–180, 2002.
- [138] R. Skomski, H. Zeng, M. Zheng, y D. J. Sellmyer, "Magnetic localization in transition-metal nanowires," *Physical Review B*, vol. 62, no. 6, p. 3900, 2000.
- [139] G. Bertotti, *Hysteresis in magnetism: for physicists, materials scientists, and engineers*. Academic press, 1998.
- [140] A. Michels, J. Weissmüller, A. Wiedenmann, y J. Barker, "Exchange-stiffness constant in cold-worked and nanocrystalline Ni measured by elastic small-angle neutron scattering," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 9, pp. 5953–5955, 2000.
- [141] J. Escrig, J. Bachmann, J. Jing, M. Daub, D. Altbir, y K. Nielsch, "Crossover between two different magnetization reversal modes in arrays of iron oxide nanotubes," *Physical Review B*, vol. 77, no. 21, p. 214421, 2008.
- [142] E. Stoner y E. Wohlfarth, "A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys," *Philos. trans. r. soc. london, ser. a*, vol. 240, pp. 599–642, 1948.
- [143] P. Landeros, S. Allende, J. Escrig, E. Salcedo, D. Altbir, y E. Vogel, "Reversal modes in magnetic nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 10, p. 102501, 2007.
- [144] J. Escrig, M. Daub, P. Landeros, K. Nielsch, y D. Altbir, "Angular dependence of coercivity in magnetic nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 44, p. 445706, 2007.
- [145] A. Aharoni, "Angular dependence of nucleation by curling in a prolate spheroid," *Journal of applied physics*, vol. 82, no. 3, pp. 1281–1287, 1997.
- [146] S. Shtrikman y D. Treves, "In magnetism (eds. rado, g. & suhl, h.), vol," III, *Acad. Press, New York*, pp. 395–414, 1963.
- [147] E. Oberg, *Machinery's Handbook 29th Edition-Full Book*. Industrial Press, 2012.
- [148] P. Auerkari, *Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics*. Technical Research

- Centre of Finland Espoo, 1996.
- [149] R. Birss y E. Lee, "The saturation magnetostriction constants of nickel within the temperature range -196 to 365 °C," *Proceedings of the Physical Society*, vol. 76, no. 4, p. 502, 1960.
- [150] R. Farraro y R. B. McLellan, "Temperature dependence of the Young's modulus and shear modulus of pure nickel, platinum, and molybdenum," *Metallurgical Transactions A*, vol. 8, no. 10, pp. 1563–1565, 1977.
- [151] R. Lavin, J. Denardin, A. Espejo, A. Cortés, y H. Gómez, "Magnetic properties of arrays of nanowires: Anisotropy, interactions, and reversal modes," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 9, p. 09B504, 2010.
- [152] R. Lavin, J. Denardin, J. Escrig, D. Altbir, A. Cortés, y H. Gómez, "Angular dependence of magnetic properties in Ni nanowire arrays," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 10, p. 103903, 2009.
- [153] R. Hertel, "Micromagnetic simulations of magnetostatically coupled nickel nanowires," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 11, pp. 5752–5758, 2001.
- [154] N. Biziere, C. Gatel, R. Lassalle-Balier, M. C. Clochard, J. E. Wegrowe, y E. Snoeck, "Imaging the fine structure of a magnetic domain wall in a Ni nanocylinder," *Nano letters*, vol. 13, no. 5, pp. 2053–2057, 2013.
- [155] H. Hwang, C. Kim, Y. Jang, J. Cho, S. Bhang, y H. Moon, "Effect of annealing on the magnetic properties of Ni nanowires prepared by using an anodized aluminum oxide template," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 58, no. 31, pp. 654–658, 2011.
- [156] Y. Zhang, J. Dong, X. Sun, Q. Liu, y J. Wang, "Interface coupling-induced enhancement of magnetoimpedance effect in heterogeneous nanobrush by adjusting textures of Co nanowires," *Nanoscale research letters*, vol. 8, no. 1, p. 471, 2013.
- [157] Y. Ren, Y. Dai, B. Zhang, Q. Liu, D. Xue, y J. Wang, "Tunable magnetic properties of heterogeneous nanobrush: from nanowire to nanofilm," *Nanoscale research letters*, vol. 5, no. 5, p. 853, 2010.
- [158] Q. Zhou, A. Umar, A. Amine, L. Xu, Y. Gui, A. A. Ibrahim, R. Kumar, S. Baskoutas, *et al.*, "Fabrication and characterization of highly sensitive and selective sensors based on porous NiO nanodisks," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 259, pp. 604–615, 2018.
- [159] S. Blanco, R. Vargas, J. Mostany, C. Borrás, y B. R. Scharifker, "A novel nickel nanowire amperometric sensor: Direct current vs. alternating current strategies for ethanol, acetaldehyde and acetylcholine detection," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 740, pp. 61–67, 2015.
- [160] Y. Liu, L. Zhang, Q. Guo, H. Hou, y T. You, "Enzyme-free ethanol sensor based on electrospun nickel nanoparticle-loaded carbon fiber paste electrode," *Analytica chimica acta*, vol. 663, no. 2, pp. 153–157, 2010.
- [161] L.-P. Jia y H.-S. Wang, "Preparation and application of a highly sensitive nonenzymatic ethanol sensor based on nickel nanoparticles/Nafion/graphene composite film," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 177, pp. 1035–1042, 2013.
- [162] P. M. Biesheuvel y J. E. Dykstra, "The difference between Faradaic and Nonfaradaic processes in Electrochemistry," 2018.
- [163] S. Zhang, L. Wang, C. Xu, D. Li, L. Chen, y D. Yang, "Fabrication of Ni-NiO-Cu metal-insulator-metal tunnel diodes via anodic aluminum oxide templates," *ECS Solid State Letters*, vol. 2, no. 1, pp. Q1–Q4, 2012.
- [164] Y. Luo, Z. Dong, Y. Chen, Y. Zhang, Y. Lu, T. Xia, L. Wang, S. Li, W. Zhang, W. Xiang, *et al.*, "Self-powered NiO@ ZnO-nanowire-heterojunction ultraviolet micro-photodetectors," *Optical Materials Express*, vol. 9, no. 7, pp. 2775–2784, 2019.
- [165] T. Uchikoshi, Y. Sakka, M. Yoshitake, y K. Yoshihara, "A study of the passivating oxide layer on fine nickel particles," *Nanostructured materials*, vol. 4, no. 2, pp. 199–206, 1994.
- [166] R. Latanision y H. Opperhauser, "Passivation of nickel monocrystal surfaces," *Corrosion*, vol. 27, no. 12, pp. 509–515, 1971.
- [167] C. Melendres y M. Pankuch, "On the composition of the passive film on nickel: a surface-enhanced raman spectroelectrochemical study," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 333, no. 1-2, pp. 103–113, 1992.

- [168] R. Cortes, M. Froment, A. Hugot-Le Goff, y S. Joiret, "Characterization of passive films on Ni and Ni alloys by reflEXAFS and raman spectroscopy," *Corrosion science*, vol. 31, pp. 121–127, 1990.
- [169] M. Okuyama y S. Haruyama, "Passive film formed on nickel in a neutral solution," *Corrosion Science*, vol. 14, no. 1, pp. 1–14, 1974.
- [170] K. Skucha, Z. Fan, K. Jeon, A. Javey, y B. Boser, "Palladium/silicon nanowire Schottky barrier-based hydrogen sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 145, no. 1, pp. 232–238, 2010.
- [171] H. Kwon, Y. Lee, S. Hwang, y J. K. Kim, "Highly-sensitive H₂ sensor operating at room temperature using Pt/TiO₂ nanoscale Schottky contacts," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 241, pp. 985–992, 2017.
- [172] Y. Hu, J. Zhou, P.-H. Yeh, Z. Li, T.-Y. Wei, y Z. L. Wang, "Supersensitive, fast-response nanowire sensors by using Schottky contacts," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 30, pp. 3327–3332, 2010.
- [173] G. Cheng, X. Wu, B. Liu, B. Li, X. Zhang, y Z. Du, "ZnO nanowire Schottky barrier ultraviolet photodetector with high sensitivity and fast recovery speed," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 20, p. 203105, 2011.
- [174] Y. Heo, L. Tien, D. Norton, S. Pearton, B. Kang, F. Ren, y J. LaRoche, "Pt/ZnO nanowire Schottky diodes," *Applied physics letters*, vol. 85, no. 15, pp. 3107–3109, 2004.
- [175] S. A. Hafiz, M. Ehteshamuddin, S. A. Loan, *et al.*, "Dielectrically modulated source-engineered charge-plasma-based Schottky-FET as a label-free biosensor," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 66, no. 4, pp. 1905–1910, 2019.
- [176] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, y K. Nielsch, "Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization," *Nature materials*, vol. 5, no. 9, p. 741, 2006.
- [177] H. Ohta, M. Hirano, K. Nakahara, H. Maruta, T. Tanabe, M. Kamiya, T. Kamiya, y H. Hosono, "Fabrication and photoresponse of a pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO and n-ZnO," *Applied physics letters*, vol. 83, no. 5, pp. 1029–1031, 2003.
- [178] G. Sawatzky y J. Allen, "Magnitude and origin of the band gap in NiO," *Physical review letters*, vol. 53, no. 24, p. 2339, 1984.
- [179] S. Krishnan, E. Stefanakos, y S. Bhansali, "Effects of dielectric thickness and contact area on current–voltage characteristics of thin film metal–insulator–metal diodes," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 8, pp. 2244–2250, 2008.
- [180] S. Goolaup, M. Ramu, C. Murapaka, y W. Lew, "Transverse domain wall profile for spin logic applications," *Scientific reports*, vol. 5, p. 9603, 2015.
- [181] V. R. Shrestha, S.-S. Lee, E.-S. Kim, y D.-Y. Choi, "Polarization-tuned dynamic color filters incorporating a dielectric-loaded aluminum nanowire array," *Scientific Reports*, vol. 5, p. 12450, 2015.
- [182] L. Vivas, M. Vazquez, J. Escrig, S. Allende, D. Altbir, D. Leitao, y J. Araujo, "Magnetic anisotropy in CoNi nanowire arrays: analytical calculations and experiments," *Physical Review B*, vol. 85, no. 3, p. 035439, 2012.
- [183] Q. Liu, J. Wang, Z. Yan, y D. Xue, "Characterization and magnetic properties of Fe_{1-x}Ni_x nanowire arrays," *Physical Review B*, vol. 72, no. 14, p. 144412, 2005.
- [184] T. Nguyen y M. Cottam, "Coupled dipole-exchange spin waves in arrays of interacting ferromagnetic nanowires," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 310, no. 2, pp. 2433–2435, 2007.
- [185] G. Béranger, F. Duffaut, J. Morlet, y J. Tiers, "Les alliages de fer et de nickel," *Technique & Documentation, Lavoisier, Paris*, 1996.
- [186] T. B. Massalski, J. Murray, L. Bennett, y H. Baker, "Binary alloy phase diagrams, Volume 1," *American Society for Metals*, p. 1086, 1986.
- [187] K. Reuter, D. B. Williams, y J. Goldstein, "Determination of the Fe-Ni phase diagram below 400 °C," *Metallurgical Transactions A*, vol. 20, no. 4, pp. 719–725, 1989.
- [188] E. Jartych, J. K. Żurawicz, D. Oleszak, y M. Pękała, "X-ray diffraction, magnetization and Mössbauer studies of nanocrystalline Fe–Ni alloys prepared by low-and high-energy ball milling," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 208, no. 3, pp. 221–230, 2000.
- [189] J. Ding, Y. Shi, L. Chen, C. Deng, S. Fuh, y Y. Li, "A structural, magnetic and microwave study on mechanically milled Fe-based alloy powders," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 247, no. 3, pp. 249–256, 2002.

- [190] Y. Liu, J. Zhang, L. Yu, G. Jia, C. Jing, y S. Cao, "Magnetic and frequency properties for nanocrystalline Fe–Ni alloys prepared by high-energy milling method," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 285, no. 1-2, pp. 138–144, 2005.
- [191] J. Bandyopadhyay y K. Gupta, "Low temperature lattice parameter of nickel and some nickel-cobalt alloys and Grüneisen parameter of nickel," *Cryogenics*, vol. 17, no. 6, pp. 345–347, 1977.
- [192] Y. Mishin, M. Mehl, y D. Papaconstantopoulos, "Phase stability in the Fe–Ni system: Investigation by first-principles calculations and atomistic simulations," *Acta Materialia*, vol. 53, no. 15, pp. 4029–4041, 2005.
- [193] T. Kojima, M. Ogiwara, M. Mizuguchi, M. Kotsugi, T. Koganezawa, T. Ohtsuki, T.-Y. Tashiro, y K. Takanashi, "Fe–Ni composition dependence of magnetic anisotropy in artificially fabricated L1₀-ordered FeNi films," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, no. 6, p. 064207, 2014.
- [194] P. Paulus, F. Luis, M. Kröll, G. Schmid, y L. De Jongh, "Low-temperature study of the magnetization reversal and magnetic anisotropy of Fe, Ni, and Co nanowires," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 224, no. 2, pp. 180–196, 2001.
- [195] A. Aharoni y S. Shtrikman, "Magnetization curve of the infinite cylinder," *Physical Review*, vol. 109, no. 5, p. 1522, 1958.
- [196] P. Muller, "Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, no. 5, p. 1128, 1994.
- [197] S. Shen, T. Zhao, J. Xu, y Y. Li, "Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 4, pp. 1001–1006, 2010.
- [198] Y. Feng, D. Bin, B. Yan, Y. Du, T. Majima, y W. Zhou, "Porous bimetallic PdNi catalyst with high electrocatalytic activity for ethanol electrooxidation," *Journal of colloid and interface science*, vol. 493, pp. 190–197, 2017.
- [199] J. L. Tan, A. M. De Jesus, S. L. Chua, J. Sanetuntikul, S. Shanmugam, B. J. V. Tongol, y H. Kim, "Preparation and characterization of palladium-nickel on graphene oxide support as anode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cell," *Applied Catalysis A: General*, vol. 531, pp. 29–35, 2017.
- [200] H. Yang, C. Coutanceau, J.-M. Léger, N. Alonso-Vante, *et al.*, "Methanol tolerant oxygen reduction on carbon-supported Pt–Ni alloy nanoparticles," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 576, no. 2, pp. 305–313, 2005.
- [201] Z.-C. Wang, Z.-M. Ma, y H.-L. Li, "Functional multi-walled carbon nanotube/polysiloxane composite films as supports of PtNi alloy nanoparticles for methanol electro-oxidation," *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 20, pp. 6521–6526, 2008.
- [202] L. Liu, R. Scholz, E. Pippel, y U. Gösele, "Microstructure, electrocatalytic and sensing properties of nanoporous Pt₄₆Ni₅₄ alloy nanowires fabricated by mild dealloying," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 27, pp. 5621–5627, 2010.
- [203] H. Yang, J. Zhang, S. Kumar, H. Zhang, R. Yang, J. Fang, y S. Zou, "Monodisperse and highly active PtNi nanoparticles for O₂ reduction," *Electrochemistry Communications*, vol. 11, no. 12, pp. 2278–2281, 2009.
- [204] C. Baldizzone, S. Mezzavilla, H. W. Carvalho, J. C. Meier, A. K. Schuppert, M. Heggen, C. Galeano, J.-D. Grunwaldt, F. Schüth, y K. J. Mayrhofer, "Confined-space alloying of nanoparticles for the synthesis of efficient PtNi fuel-cell catalysts," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, no. 51, pp. 14250–14254, 2014.
- [205] Q. Xie, W. He, S. Yu, X.-Y. Chen, X. Zhang, y Y. Shen, "Sensitive sensors for amperometric detection of nitrite based on carbon-supported PdNi and PdCo bimetallic nanoparticles," *Analytical Methods*, vol. 6, no. 19, pp. 7716–7721, 2014.
- [206] Z. Gu, H. Xu, D. Bin, B. Yan, S. Li, Z. Xiong, K. Zhang, y Y. Du, "Preparation of PdNi nanospheres with enhanced catalytic performance for methanol electrooxidation in alkaline medium," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 529, pp. 651–658, 2017.
- [207] D. Paudyal y A. Mookerjee, "Phase stability and magnetism in NiPt and NiPd alloys," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, no. 32, p. 5791, 2004.
- [208] A. Nash y P. Nash, "The Ni-Pd (Nickel-Palladium) system," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 5, no. 5,

- pp. 446–450, 1984.
- [209] C. Dahmani, M. Cadeville, J. M. Sanchez, y J. Moran-Lopez, “Ni-Pt phase diagram: experiment and theory,” *Physical review letters*, vol. 55, no. 11, p. 1208, 1985.
- [210] R. Parra y J. Cable, “Neutron study of magnetic-moment distribution in Ni-Pt alloys,” *Physical Review B*, vol. 21, no. 12, p. 5494, 1980.
- [211] U. Kumar, P. Mukhopadhyay, B. Sanyal, O. Eriksson, P. Nordblad, D. Paudyal, K. Tarafder, y A. Mookerjee, “Experimental and theoretical study of annealed Ni-Pt alloys,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 6, p. 064401, 2006.
- [212] A. Handbook, “Alloy phase diagrams,” *ASM International*, vol. 3, 1992.
- [213] Y. Li, X. L. Zhang, R. Qiu, R. Qiao, y Y. S. Kang, “Chemical synthesis and silica encapsulation of NiPt nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 29, pp. 10747–10750, 2007.
- [214] D. Edwards, J. Mathon, y E. Wohlfarth, “A phenomenological theory of strongly paramagnetic dilute alloys,” *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 3, no. 1, p. 161, 1973.
- [215] L. Wang y A. Zunger, “Why are the 3d-5d compounds CuAu and NiPt stable, whereas the 3d-4d compounds CuAg and NiPd are not,” *Physical Review B*, vol. 67, no. 9, p. 092103, 2003.
- [216] C. Xing-Lai, L. Jia-Hao, D. Ye, y L. Bai-Xin, “Ab initio study on structural and magnetic properties of Ni-Pd and Ni-Pt linear and zigzag nanowires,” *Communications in Theoretical Physics*, vol. 52, no. 1, p. 123, 2009.
- [217] W. M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2014.
- [218] W. P. Davey, “Precision measurements of the lattice constants of twelve common metals,” *Physical Review*, vol. 25, no. 6, p. 753, 1925.
- [219] R. Hultgren y C. Zapffe, “An X-ray study of the iron-palladium and nickel-palladium systems,” *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, vol. 133, pp. 58–68, 1939.
- [220] U. Kumar, K. Padmalekha, P. Mukhopadhyay, D. Paudyal, y A. Mookerjee, “Magnetic transition in NiPt alloy systems: experiment and theory,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 292, pp. 234–240, 2005.
- [221] D. Vasumathi, A. Shapiro, B. Maranville, y F. Hellman, “Growth-induced perpendicular magnetic anisotropy and clustering in $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ alloys,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 223, no. 3, pp. 221–232, 2001.
- [222] M. Besnus y A. Herr, “Transition from ferromagnetism to paramagnetism in Ni-Pt alloys,” *Physics Letters A*, vol. 39, no. 2, pp. 83–84, 1972.
- [223] J. Beille, D. Bloch, y R. Kuentzler, “Specific heat experiments and critical concentration for ferromagnetism in nickel-platinum alloys,” *Solid State Communications*, vol. 14, no. 10, pp. 963–966, 1974.
- [224] P. Allia, M. Coisson, M. Knobel, P. Tiberto, y F. Vinai, “Magnetic hysteresis based on dipolar interactions in granular magnetic systems,” *Physical Review B*, vol. 60, no. 17, p. 12207, 1999.
- [225] R. Bingham y C. Brooks, “The effect of magnetic and configurational disordering on the high temperature heat capacity of a Ni-50 at. % Pd alloy,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 30, no. 10, pp. 2365–2370, 1969.
- [226] A. Schindler y C. Mackliet, “Specific-heat enhancement in strongly paramagnetic Pd:Ni alloys,” *Physical Review Letters*, vol. 20, no. 1, p. 15, 1968.
- [227] Z. Liu, P.-W. Huang, S. Hernandez, G. Ju, y T. Rausch, “Systematic evaluation of microwave-assisted magnetic recording,” *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 54, no. 11, pp. 1–5, 2018.
- [228] K. Wang, X. Zhu, G. Ju, K. C. Chang, Y. Peng, T. J. Klemmer, y J.-U. Thiele, “Heat-assisted rotating disk magnetometer for ultra-high anisotropy magnetic measurements,” May 10 2016. US Patent 9,336,832.
- [229] A. Stupakiewicz, K. Szerenos, D. Afanasiev, A. Kirilyuk, y A. Kimel, “Ultrafast nonthermal photo-magnetic recording in a transparent medium,” *Nature*, vol. 542, no. 7639, p. 71, 2017.
- [230] A. Stupakiewicz, K. Szerenos, M. Davydova, K. Zvezdin, A. Zvezdin, A. Kirilyuk, y A. Kimel, “Selection rules for all-optical magnetic recording in iron garnet,” *Nature communications*, vol. 10, no. 1, p. 612, 2019.
- [231] G. Zhang, Y. Bai, y T. F. George, “Is perpendicular magnetic anisotropy essential to all-optical ultrafast

- spin reversal in ferromagnets?," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, no. 42, p. 425801, 2017.
- [232] Y. Fuji, S. Kaji, M. Hara, Y. Higashi, A. Hori, K. Okamoto, T. Nagata, S. Baba, A. Yuzawa, K. Otsu, *et al.*, "Highly sensitive spintronic strain-gauge sensor based on a MgO magnetic tunnel junction with an amorphous CoFeB sensing layer," *Applied Physics Letters*, vol. 112, no. 6, p. 062405, 2018.
- [233] J. A. Munoz, D. E. Nikonov, K. J. Kuhn, P. Theofanis, C. Pawashe, K. Lin, y S. Kim, "Magnetic nanomechanical devices for stiction compensation," Mar. 27 2018. US Patent 9,926,193.
- [234] J. Lee, J. Yoo, S. Min, y M. Yoon, "Topology optimization of anisotropic magnetic composites in actuators using homogenization design method," *Structural and Multidisciplinary Optimization*, pp. 1–14, 2019.
- [235] C. Schopphoven y A. Tschöpe, "Magnetic anisotropy of nickel nanorods and the mechanical torque in an elastic environment," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 51, no. 11, p. 115005, 2018.
- [236] A. Kamra, D. M. Polishchuk, V. Korenivski, y A. Brataas, "Anisotropic and controllable Gilbert-Bloch dissipation in spin valves," *Physical review letters*, vol. 122, no. 14, p. 147201, 2019.
- [237] A. Kolesnikov, H. Wu, M. Steblyi, A. Ognev, L. Chebotkevich, A. Samardak, y X. Han, "Hybrid magnetic anisotropy [Co/Ni]₁₅/Cu/[Co/Pt]₄ spin-valves," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 449, pp. 271–277, 2018.
- [238] N. Kikuchi, O. Kitakami, S. Okamoto, Y. Shimada, A. Sakuma, Y. Otani, y K. Fukamichi, "Influence of 5d transition elements on the magnetocrystalline anisotropy of hexagonal close-packed Co," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 11, pp. L541–L546, 1999.
- [239] A. Sakuma, "First principle calculation of the magnetocrystalline anisotropy energy of FePt and CoPt ordered alloys," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 63, no. 8, pp. 3053–3058, 1994.
- [240] G. Daalderop, P. Kelly, y M. Schuurmans, "Magnetocrystalline anisotropy and orbital moments in transition-metal compounds," *Physical Review B*, vol. 44, no. 21, p. 12054, 1991.
- [241] Q. Xiao, E. Brück, Z. Zhang, F. De Boer, y K. Buschow, "Phase transformation and magnetic properties of bulk CoPt alloy," *Journal of alloys and compounds*, vol. 364, no. 1-2, pp. 64–71, 2004.
- [242] F. Bolzoni, F. Leccabue, R. Panizzieri, y L. Pareti, "Magnetocrystalline anisotropy and phase transformation in Co-Pt alloy," *IEEE transactions on magnetics*, vol. 20, no. 5, pp. 1625–1627, 1984.
- [243] M. Abes, O. Ersen, D. Muller, M. Acosta, C. Ulhaq-Bouillet, A. Dinia, y V. Pierron-Bohnes, "Effect of ion irradiation on the structural and magnetic properties of sputtered CoPt alloy," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 23, no. 1-2, pp. 229–233, 2003.
- [244] M. Maret, M. Cadeville, W. Staiger, E. Beaupaire, R. Poinot, y A. Herr, "Perpendicular magnetic anisotropy in Co_xPt_{1-x} alloy films," *Thin solid films*, vol. 275, no. 1-2, pp. 224–227, 1996.
- [245] Y. Yamada, T. Suzuki, y E. N. Abarra, "Magnetic properties of electron beam evaporated CoPt alloy thin films," *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. 33, no. 5, pp. 3622–3624, 1997.
- [246] S. Kim, T. Lee, Z. Jang, K.-Y. Choi, y B. Suh, "Magnetic anisotropy energy barrier distribution and surface magnetism in CoPt nanoparticle," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 74, no. 3, pp. 261–268, 2019.
- [247] X. Meng, H. C. Seton, L. T. Lu, I. A. Prior, N. T. Thanh, y B. Song, "Magnetic CoPt nanoparticles as MRI contrast agent for transplanted neural stem cells detection," *Nanoscale*, vol. 3, no. 3, pp. 977–984, 2011.
- [248] F. Tournus, N. Blanc, A. Tamion, M. Hillenkamp, y V. Dupuis, "Synthesis and magnetic properties of size-selected CoPt nanoparticles," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, no. 14, pp. 1868–1872, 2011.
- [249] F. Tournus, N. Blanc, A. Tamion, M. Hillenkamp, y V. Dupuis, "Dispersion of magnetic anisotropy in size-selected CoPt clusters," *Physical Review B*, vol. 81, no. 22, p. 220405, 2010.
- [250] F. Tournus, S. Rohart, y V. Dupuis, "Magnetic anisotropy dispersion in CoPt nanoparticles: An evaluation using the Néel model," *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. 44, no. 11, pp. 3201–3204, 2008.
- [251] B. Das, M. Mandal, K. Mandal, y P. Sen, "Influence of alumina membrane on magnetic properties for thermally annealed CoPt alloy nanowires," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 443, pp. 398–403, 2014.
- [252] M. Cortes, E. Gomez, y E. Vallés, "Electrochemical growth of CoPt nanowires of different aspect ratio and their magnetic properties," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 689, pp. 69–75, 2013.

-
- [253] S. Shamaila, R. Sharif, S. Riaz, M. Ma, M. Khaleeq-ur Rahman, y X. Han, "Magnetic and magnetization properties of electrodeposited fcc CoPt nanowire arrays," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, no. 12, pp. 1803–1809, 2008.
- [254] M. Maret, M. Cadeville, A. Herr, R. Poinsot, E. Beaurepaire, S. Lefebvre, y M. Bessiere, "Enhanced perpendicular magnetic anisotropy in chemically long-range ordered (0001) $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ films," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 191, no. 1-2, pp. 61–71, 1999.
- [255] K. Barmak, J. Kim, L. Lewis, K. Coffey, M. Toney, A. Kellock, y J.-U. Thiele, "On the relationship of magnetocrystalline anisotropy and stoichiometry in epitaxial L1_0 CoPt (001) and FePt (001) thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 3, p. 033904, 2005.
- [256] Y. Dahmane, L. Cagnon, J. Voiron, S. Pairis, M. Bacia, L. Ortega, N. Benbrahim, y A. Kadri, "Magnetic and structural properties of electrodeposited CoPt and FePt nanowires in nanoporous alumina templates," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, no. 21, p. 4523, 2006.
- [257] M. Ohtake, S. Ouchi, F. Kirino, y M. Futamoto, "Structure and magnetic properties of CoPt, CoPd, FePt, and FePd alloy thin films formed on MgO (111) substrates," *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. 48, no. 11, pp. 3595–3598, 2012.
- [258] D. Suzuki, M. Ohtake, F. Kirino, y M. Futamoto, "Preparation of CoPt-alloy thin films with perpendicular magnetic anisotropy on MgO (111), SrTiO_3 (111), and Al_2O_3 (0001) single-crystal substrates," *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. 48, no. 11, pp. 3195–3198, 2012.
- [259] F.-T. Yuan, J.-H. Hsu, Y.-H. Lin, S. Hsiao, y H. Lee, "Structural studies of high- K_u metastable CoPt thin films with long-range order," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 7, p. 07A303, 2012.
- [260] L. Vivas, R. Yanes, O. Chubykalo-Fesenko, y M. Vazquez, "Coercivity of ordered arrays of magnetic Co nanowires with controlled variable lengths," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 23, p. 232507, 2011.
- [261] J. Chen, C. Sorensen, K. Klabunde, y G. Hadjipanayis, "Magnetic properties of nanophase cobalt particles synthesized in inverted micelles," *Journal of Applied Physics*, vol. 76, no. 10, pp. 6316–6318, 1994.
- [262] W. Sucksmith y J. E. Thompson, "The magnetic anisotropy of cobalt," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 225, no. 1162, pp. 362–375, 1954.