

FACULTAD DE MATEMÁTICA, ASTRONOMÍA,
FÍSICA Y COMPUTACIÓN
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA



TRABAJO ESPECIAL DE LICENCIATURA EN FÍSICA

**PELÍCULAS DE HIERRO PREPARADAS
POR ELECTRODEPOSICIÓN:
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN**

María Soledad Aprea

Directora:

Dra. Paula Bercoff

31 de Mayo de 2017



Películas de hierro preparadas por electrodeposición: Síntesis y caracterización. Por
María Soledad Aprea y Paula Bercoff. Se distribuye bajo una
[Licencia Creative Commons AtribuciónNoComercialSinDerivadas 2.5 Argentina.](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.5/argentina/)

Resumen

Se sintetizaron películas de hierro por electrodeposición sobre dos tipos de sustrato de aluminio (uno liso y otro rugoso) empleando distintos potenciales. Las láminas obtenidas se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopía electrónica, magnetometría y se estudiaron los mecanismos de nucleación y crecimiento cristalino. Se determinó que las láminas están compuestas mayoritariamente de hierro puro, encontrándose en las superficies distintos óxidos de hierro, de variada morfología. El estudio de las propiedades magnéticas permitió determinar que el eje de fácil magnetización coincide con el eje paralelo al plano de las películas. En las películas sobre sustratos lisos, que se desprenden fácilmente de los mismos, se desarrollan varios mecanismos de nucleación, mientras que las láminas sobre sustratos rugosos quedan adheridas fuertemente al Al y presentan un único mecanismo.

Abstract

Iron films were electrodeposited on two different Al substrates (flat and textured) using different potentials. The obtained films were characterized by X ray diffraction, electronic microscopy, magnetometry and the nucleation and growth mechanisms were investigated. It was found that the films are mainly composed by pure iron, finding on the surfaces different iron oxides, of varied morphology. It was found that the easy magnetization axis lies on the plane. The films deposited on flat substrates detach easily from them and present several nucleation mechanisms, while the ones grown on textured Al are hard to remove and reveal a single nucleation mechanism.

Palabras Claves

Películas de Fe. Electrodeposición. Nucleación y Crecimiento. Síntesis. Potencial de Electrodeposición.

Clasificación

81.07.-b Nanoscale materials and structures: fabrication and characterization.

81.15.-z Methods of deposition of films and coatings; film growth and epitaxy.

81.15.Pq Electrodeposition, electroplating.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco

Resumen

En el presente trabajo se investiga la morfología y composición, los mecanismos de nucleación y crecimiento, y las propiedades magnéticas de distintas láminas de hierro sintetizadas por técnicas electroquímicas.

Para la electrodeposición se prepararon dos tipos de sustratos: uno liso (pulido electroquímicamente) y otro rugoso (anodizado) sobre los cuales se sintetizaron las películas de hierro utilizando distintos potenciales de electrodeposición constantes.

Las láminas obtenidas se caracterizaron morfológicamente empleando un microscopio electrónico de barrido. La composición de las mismas se determinó por espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS) y las fases presentes por difracción de rayos X. Los mecanismos de nucleación y crecimiento se determinaron por medio de las curvas de transitorios (corriente vs. tiempo) y su comparación con los modelos teóricos. La caracterización magnética se efectuó a partir de ciclos de magnetización medidos en un magnetómetro de muestra vibrante.

En referencia a la morfología superficial de las muestras estudiadas, se encontró la presencia de diferentes estructuras, como *nanosheets*, *nanosheets-flowers* y de tipo esferoide coral, comunes a la mayoría de las láminas y formadas por diferentes óxidos de hierro (hematita, wüstita y magnetita).

Se encontró que la superficie inferior de las láminas está constituida principalmente por hierro puro. Esto se corroboró por difracción de rayos X, ya que los difractogramas medidos sólo presentan reflexiones correspondientes a la fase bcc del hierro. De esta manera se confirmó que el oxígeno detectado en los espectros EDS se halla conformando una proporción menor de óxidos (sólo superficiales). También se encontró la existencia de una dirección preferencial de cristalización, correspondiente a la dirección $\langle 002 \rangle$ de la estructura bcc del hierro.

Con respecto a los dos tipos de sustratos utilizados, se observó que en el caso de los rugosos, las láminas adoptan la forma del molde de la superficie (concavidades circulares) y quedan adheridas al sustrato. Por otra parte, las láminas obtenidas utilizando un sustrato liso se desprenden fácilmente del mismo.

Se encontró que para las láminas sintetizadas sobre sustratos lisos se observan varios mecanismos de nucleación y crecimiento, mientras que para las láminas sintetizadas sobre sustratos rugosos se presenta un único mecanismo de nucleación y crecimiento del tipo tridimensional, de régimen progresivo controlado por el volumen de difusión 3DP-(Vd). Éste también se observa durante los primeros minutos de electrodeposición en las láminas crecidas sobre sustratos lisos. Se encontró que los diferentes potenciales empleados para la electrodeposición influyen sobre varios parámetros del modelo 3DP-(Vd), tales como el coeficiente de difusión, las velocidades de nucleación y el número de saturación de núcleos. También tienen influencia en el tamaño de cristal, para el cual se observa en la mayoría de las muestras que este valor disminuye conforme el potencial se vuelve más negativo en los dos tipos de sustratos.

En cuanto a la caracterización magnética, se determinó que todas las láminas estudiadas presentan un eje de fácil magnetización en el plano de la lámina, y que los óxidos superficiales contribuyen con una señal paramagnética característica, superpuesta a la contribución ferromagnética del hierro.

Agradecimientos

- *A mi directora Paula Bercoff por la enseñanza brindada, su apoyo, dedicación y paciencia.*
- *A mi querida familia, mamá, papá, hermanos y mi mascota, por su ayuda, consejos, apoyo y compañía.*
- *A Fernando Meneses y Julieta Riva por los conocimientos brindados y por su compañerismo.*
- *A mis queridas/os amigas/os por su compañía, solidaridad y apoyo a lo largo de mi carrera.*
- *A los docentes Sergio Dain, Clemar Schurrer y Guillermo Aguirre Varela por la enseñanza brindada, su paciencia, dedicación y consejos.*
- *A los integrantes del Grupo de Ciencia de los Materiales por su ayuda.*
- *Al personal de despacho de alumnos por su ayuda a lo largo de mi carrera.*
- *Al programa de becas de ayuda económica PIOE-FaMAF, por la beca otorgada.*

¡Muchas Gracias!

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco

Índice general

Resumen	v
Agradecimientos	vii
1. Introducción	3
2. Marco Teórico	5
2.1. Propiedades Generales del Hierro	5
2.2. Modelos Cinéticos de Nucleación y Crecimiento	6
2.2.1. Modelo de Scharifker y Hill	6
2.2.2. Modelo de Armstrong, Fleischmann y Thirsk	9
2.2.3. Modelo de Bewick, Fleischmann y Thirsk	12
2.2.4. Modelo de Adsorción- Desorción	14
2.3. Magnetismo y Mecanismos de Magnetización	15
2.3.1. Ferromagnetismo	15
2.3.2. Ciclos de Magnetización	16
2.3.3. Propiedades Magnéticas del Hierro	17
2.3.4. Energía Libre en Materiales Magnéticos	18
Energía de Intercambio	18
Energía de Anisotropía Magnetocristalina	19
Energía Magnetostática	20
Energía Zeeman	20
2.4. Dominios Magnéticos	21
2.4.1. Monodominios	21
2.4.2. Modelo de Stoner-Wohlfarth	22
3. Técnicas Experimentales	23
3.1. Difracción de rayos X	23
3.1.1. Estudio de Texturas	25

3.1.2. Estimación del tamaño de cristal	25
3.2. Microscopía Electrónica de Barrido	26
3.3. Magnetometría de Muestra Vibrante	27
4. Preparación de Muestras	29
4.1. Preparación de los Sustratos de Aluminio	29
4.1.1. Aspectos Generales	29
4.2. Sustrato con Pulido Electroquímico	30
4.3. Sustrato Anodizado	31
4.4. Electrodeposición de Películas de Hierro	33
4.4.1. Proceso de Electrodeposición	33
4.4.2. Muestras a Estudiar	35
5. Resultados y Discusión	37
5.1. Morfología y Composición de las Películas de Hierro	37
5.1.1. Morfología y Composición de Películas sobre Sustratos Lisos	39
5.1.2. Morfología y Composición de Películas sobre Sustratos Rugosos	44
5.1.3. Discusión	47
5.1.4. Conclusiones Parciales	49
5.2. Curvas de Transitorios (CTTs)	50
5.2.1. CTTs para Sustratos Lisos EQ	50
5.2.2. CTTs para Sustratos Rugosos AN	55
5.2.3. Discusión	59
5.2.4. Conclusiones Parciales	62
5.3. Difractogramas de rayos X (DRX)	64
5.3.1. Discusión	67
5.3.2. Conclusiones Parciales	67
5.4. Caracterización Magnética	68
5.4.1. Discusión	71
5.4.2. Conclusiones Parciales	72
6. Conclusiones y Perspectivas	73
6.1. Conclusiones Generales	73
6.2. Perspectivas	75
Bibliografía	77
Anexo	81

CAPÍTULO 1

Introducción

Las láminas o *films* magnéticos se estudian tanto desde la perspectiva teórica (por su interés en el magnetismo cuasi-bidimensional) como desde el punto de vista experimental, debido a las potenciales aplicaciones en grabación magnética y para dispositivos electromagnéticos. Se han estudiado láminas de hierro sobre un sustrato aislante para determinar las modificaciones en la región interfacial, conducente a una mejora en la adhesión lo cual es particularmente útil en la fabricación de dispositivos microelectrónicos (ver, por ejemplo [1] y [2]).

Películas delgadas de metales como el hierro, con estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc) son interesantes debido a su fuerte anisotropía magnética planar [3], además de presentar valores relativamente altos de magnetización de saturación y coercitividad, haciéndolas promisorias para aplicaciones como medios de grabación.

Por otra parte, algunos autores han investigado la síntesis de nanoestructuras de óxido de Fe levemente ferromagnético como la hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, debido a su relevancia en aplicaciones tecnológicas como electrodos en sistemas de separación de agua y para la producción de hidrógeno en celdas solares [4]. Otros han estudiado un tipo de nanoestructura de hematita denominada *nanosheets*, sintetizada en presencia de un campo magnético para aplicaciones de tratamiento de agua, como la absorción de metales pesados (Ar y Cr) [5]. Algunos investigadores han encontrado que esta estructura de *nanosheets* se aglomera formando estructuras semiesféricas *flowerlike*, las cuales presentan una mayor capacidad de absorción de (Ar y Cr) [6].

Los métodos tradicionales de preparación de *films* delgados involucran técnicas de ultra-alto vacío, por lo que el uso de la electroquímica para la síntesis de estas estructuras se presenta como un método ventajoso ya que permite obtener muestras puras, de forma y espesor controlados.

El objetivo principal de este trabajo es sintetizar y caracterizar películas de hierro, por medio de la técnica de electrodeposición a diferentes potenciales constantes. Como objetivos específicos se pretende identificar los parámetros involucrados en la síntesis que proporcionan una influencia relevante en las películas obtenidas, estudiar las propiedades estructurales de las películas resultantes; caracterizarlas magnéticamente y estudiar la influencia del sustrato empleado en el proceso de electrodeposición.

Para esto último, se preparan dos tipos de sustratos de Al 98 % de pureza: uno liso, que se obtiene por medio de la técnica de pulido electroquímico (EQ) y otro rugoso, el cual se prepara a través de un proceso de anodizado (AN). Sobre éstos se electrodeposita Fe en solución (FeSO_4 + ácido ascórbico + ácido bórico), a diferentes potenciales.

Las láminas obtenidas se caracterizan morfológicamente empleando un microscopio electrónico de barrido (SEM). La composición de las mismas se determina por espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS) y las fases presentes por difracción de rayos X (XRD). Los mecanismos de nucleación y crecimiento se determinan por medio de las curvas de transitorios (corriente vs. tiempo) (CTTs) y su comparación con modelos teóricos. La caracterización magnética se efectúa a partir de ciclos de magnetización medidos en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

CAPÍTULO 2

Marco Teórico

Propiedades Generales del Hierro

El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre (5%). Es un metal maleable, tenaz, de color gris plateado y magnético. Se lo clasifica como metal de transición con símbolo químico Fe, número atómico 26 y peso molecular de 55,847 g mol⁻¹. Posee una densidad de $\rho_{Fe} = 7,874 \text{ g cm}^{-3}$ a $T = 20 \text{ °C}$, con puntos de fusión y ebullición de 1808 K (1535 °C) y 3023 K (2750 °C) respectivamente.

Entre los usos más comunes del hierro y de sus compuestos se puede mencionar la fabricación de imanes, aceros, tintes (tintas, papel para heliográficas, pigmentos pulidores) y abrasivos (colcótar).

La estructura cristalina del hierro depende de la temperatura, cristalizando en sistema bcc hasta 912 °C como ferrita $\alpha\text{-Fe}$, y luego en sistema fcc como austenita $\gamma\text{-Fe}$ hasta 1394 °C, y a partir de este valor y hasta 1538 °C el sistema se revierte a bcc en la fase conocida como $\delta\text{-ferrita}$ ($\delta\text{-Fe}$) [7]. La constante de red para la fase bcc del Fe es 2,86 Å [8]. En la Figura (2.1), se aprecia un esquema representativo de la estructura bcc.

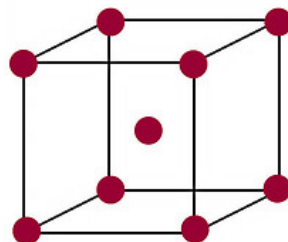


Figura 2.1: Esquema de la estructura cristalina para el hierro ferromagnético (bcc).

Modelos Cinéticos de Nucleación y Crecimiento

En procesos de electrodeposición de metales sobre un electrodo, a través de un medio electrolítico, la electro-cristalización de los metales tiene lugar gracias a la conducción electrónica del electrolito en la interfaz sustrato/ion, siguiendo en general tres posibles etapas [9]:

1. Formación de átomos metálicos, sobre otros átomos de la misma o distinta especie, a través de procesos de adsorción.
2. Bidimensional (2D): formación de fase metálica por nucleación y por crecimiento en *cluster*.
3. Tridimensional (3D): crecimiento de fase metálica en *bulk*.

Las curvas de corriente vs. tiempo que se miden durante el proceso de electrodeposición se denominan transitorios de corriente y tiempo (CTTs, por sus siglas en inglés). Las curvas CTTs permiten determinar qué tipos de procesos de nucleación y crecimiento se dan durante los segundos iniciales en que se electrodeposita el metal sobre el sustrato, y dependen fuertemente del potencial aplicado. Algunas veces, ciertos procesos, suelen presentar cierta dificultad de interpretación en este tipo de curvas. Los modelos propuestos en los mecanismos de nucleación y crecimiento son planteados utilizando las curvas CTTs para un elemento puro. Debe tenerse en cuenta que los modelos planteados para estos mecanismos sólo tiene sentido físico durante los primeros 100 s (aproximadamente) de la electrodeposición.

A continuación se describen los posibles modelos teóricos de nucleación y crecimiento cristalino.

Modelo de Scharifker y Hill

Este modelo hace referencia a los mecanismos de nucleación y crecimiento de tipo tridimensional, los cuales se encuadran dentro de dos tipos: el modelo tridimensional instantáneo, que se denota por 3DI, y el mecanismo tridimensional que se desarrolla de modo progresivo, denotado por 3DP. En ambos casos se tienen núcleos hemisféricos con una tasa de crecimiento controlada por el volumen de difusión (V_d) [10].

• **Transitorios tipo 3DI-(Vd)**

En este modelo la densidad de corriente puede ser expresada de la siguiente manera:

$$J_{3DI-Vd}(t) = \frac{zFD_0^{1/2}c}{(\pi t)^{1/2}} [1 - \exp(-N_0\pi kD_0t)], \quad (2.1)$$

donde se define la constante $k = [8\pi cM\rho]^{1/2}$; M es el peso molecular en $[\text{g mol}^{-1}]$, ρ $[\text{g cm}^{-3}]$ es la densidad del metal, z $[\text{C mol}^{-1}]$ es la carga molar transferida durante los procesos de disolución/electrodeposición, $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ es la constante de Faraday, $c = 4,3 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ es la concentración molar, N_0 es el número de centros aislados y D_0 es el coeficiente efectivo de difusión.

En la Figura (2.2 (a)), se muestra un esquema representativo del modelo, donde los círculos representan los sitios instantáneos de nucleación donde se originan y crecen las hemisferas metálicas. En la Figura(2.2 (b)) se grafica una curva densidad de corriente vs. tiempo típica para este mecanismo de nucleación y crecimiento. Con este modelo es posible determinar el coeficiente efectivo de difusión D_0 utilizando los valores J_m y t_m (densidad de corriente máxima y tiempo en el cual se alcanza dicho valor máximo) en la Ec. (2.1), y obteniendo:

$$D_0 = \frac{J_m^2 t_m}{0,1629(zFc)^2}. \quad (2.2)$$

Además, se puede hallar el número de centros de nucleación N_0 a partir de la expresión:

$$N_0 = \frac{1,2564}{\pi k D_0 t_m}. \quad (2.3)$$

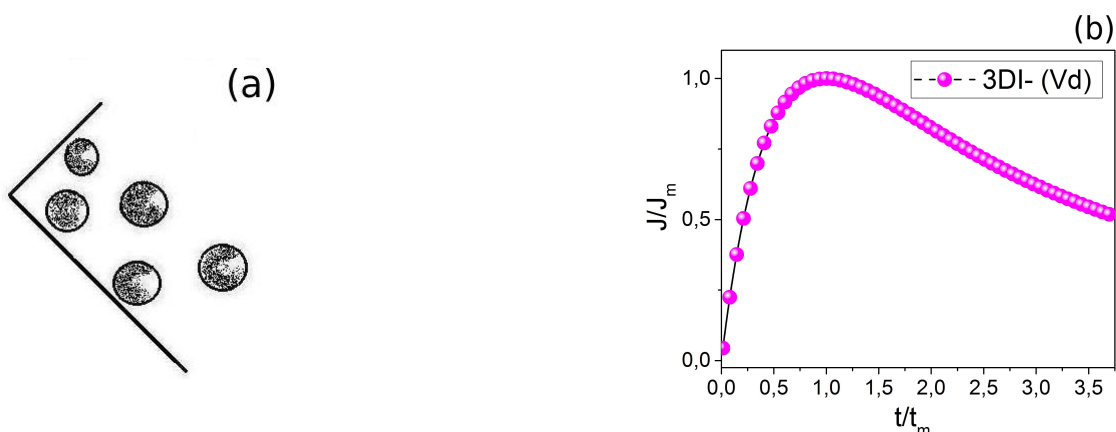


Figura 2.2: (a) Esquema representativo del modelo 3DI-(Vd) donde los círculos sombreados representan los sitios de nucleación y crecimiento. (b) Gráfico representativo de la curva de densidad de corriente vs. tiempo (normalizada) típica del modelo 3DI-(Vd).

- **Transitorios tipo 3DP-(Vd)**

En el caso del régimen tipo progresivo, la densidad de corriente se expresa de la siguiente manera:

$$J_{3DP-Vd}(t) = \frac{zFD_0^{1/2}c}{(\pi t)^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{AN_\infty\pi k' D_0 t^2}{2}\right) \right]. \quad (2.4)$$

En la Figura (2.3 (b)) se grafica la forma funcional típica de la densidad de corriente vs. tiempo (normalizada) para este modelo. Además, en este caso se define una nueva constante:

$$k' = \frac{4}{3}k. \quad (2.5)$$

Este modelo se esquematiza en la Figura (2.3 (a)), donde los círculos sombreados representan los sitios de nucleación y crecimiento en etapa de formación, mientras que los círculos en blanco se refieren a los nuevos sitios de nucleación y crecimiento que se desarrollan en el transcurso del tiempo. Para este modelo es posible estimar valores para el coeficiente de difusión y velocidad de nucleación, los cuales pueden ser obtenidos a partir de las siguientes ecuaciones, respectivamente:

$$D_0 = \left[\frac{J_m^2 t_m}{0,2598(zFc)^2} \right], \quad (2.6)$$

$$AN_\infty = \left[\frac{4,6733}{\pi k' D_0 t_m^2} \right]. \quad (2.7)$$

Considerando a $A [s^{-1}]$ como una constante de velocidad de nucleación, se define la velocidad de nucleación como $J = AN_{ti}$, con N_{ti} el número de sitios al tiempo t_i .

Entonces es posible hallar a partir de la Ec.(2.7), una estimación para la densidad de saturación del número de sitios, mediante:

$$N_S = \left[\frac{J}{2k' D_0} \right]. \quad (2.8)$$

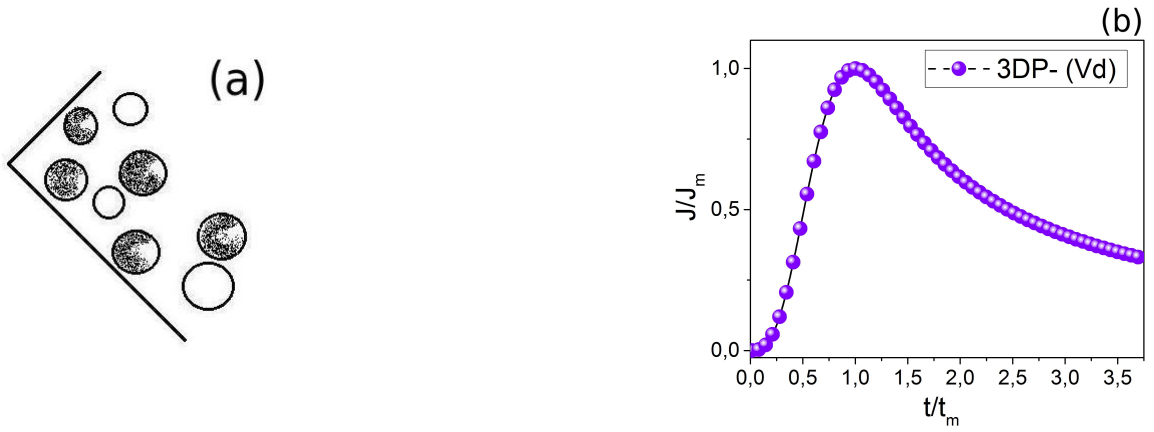


Figura 2.3: (a) Esquema del modelo 3DI-(Vd) donde los círculos sombreados representan los sitios de nucleación y crecimiento, y los círculos blancos representan los nuevos sitios de nucleación que va apareciendo en el tiempo. (b) Gráfico de la forma funcional típica de la curva de densidad de corriente vs. tiempo (normalizada) del modelo 3DP-(Vd).

Modelo de Armstrong, Fleischmann y Thirsk

Este modelo considera mecanismos de nucleación y crecimiento tipo tridimensional; en el mismo se describen los procesos limitados (Li) por la incorporación de átomos a sitios en la red en la superficie del sólido. Además, tiene en cuenta la superposición de núcleos en crecimiento, considerándolos conos circulares [11].

En este caso también se dispone de dos tipos de regímenes, uno de tipo instantáneo y otro progresivo. Se denotarán los mecanismos de nucleación y crecimiento para los regímenes instantáneo y progresivo limitados como: 3DI-(Li) y 3DP-(Li), respectivamente. A continuación se proporcionan las ecuaciones para cada tipo de mecanismo.

• Transitorios tipo 3DI-(Li)

En este modelo de carácter tridimensional tipo instantáneo limitado por la incorporación de átomos a la red, se tiene que la densidad de corriente se encuentra determinada por:

$$J_{3DI-Li}(t) = zFk_2 \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi k_1 N_0 (Mt)^2}{\rho^2} \right) \right] \exp \left(-\frac{\pi k_1^2 N_0 (Mt)^2}{\rho^2} \right), \quad (2.9)$$

donde k_1 [$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$] es la constante de velocidad de nucleación y crecimiento lateral y k_2 [$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$] es la constante de velocidad de nucleación y crecimiento vertical. Para explicar este modelo, en la Figura (2.4 (a)) se muestra un esquema

del mismo, donde los círculos sombreados representan los sitios de nucleación instantánea y crecimiento. Los círculos superpuestos representan la posibilidad de nucleación y crecimiento solapado. El triángulo isóceles hace referencia al crecimiento tridimensional en forma de “conos circulares” y se indican las constantes de nucleación y crecimiento lateral k_1 y vertical k_2 . En la Figura (2.4 (b)) se muestra una curva típica de densidad de corriente en función del tiempo (normalizada) para este modelo.

A partir de la ecuación anterior se puede hallar el valor crítico para la densidad de corriente correspondiente al máximo de la función J_m y el tiempo correspondiente t_m , dados por las siguientes expresiones, respectivamente:

$$J_m = \frac{zFk_2}{4}, \quad (2.10)$$

$$t_m = \left[\ln(2) \frac{\rho^2}{\pi M^2 k_1^2 N_0} \right]^{1/2}. \quad (2.11)$$

Usando estas expresiones pueden despejarse los parámetros relevantes para este modelo ($k_1^2 N_0$ y k_2).

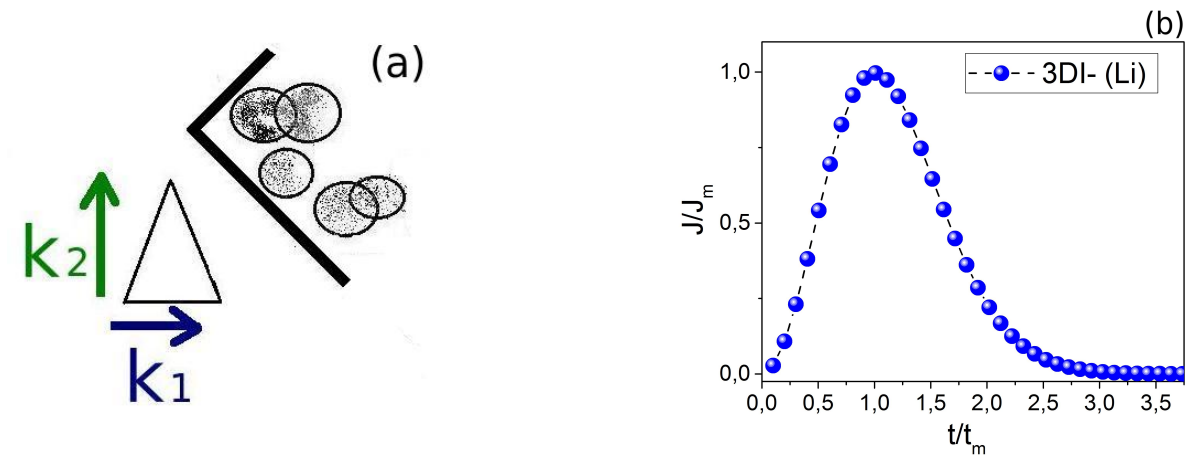


Figura 2.4: (a) Esquema del modelo 3DI-(Li) donde los círculos sombreados representan los sitios de nucleación y crecimiento y su superposición indica la posibilidad de nucleación y crecimiento solapado. (b) Curva típica representativa de la densidad de corriente vs. tiempo (normalizada) del modelo 3DI-(Li).

• **Transitorios tipo 3DP-(Li)**

Para el régimen tipo progresivo, se tiene la siguiente expresión para la de densidad de corriente en función del tiempo:

$$J_{3DP-Li}(t) = zFk_2 \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi k_1 N_0 A M^2 t^3}{3\rho^2}\right) \right] \exp\left(-\frac{\pi k_1^2 N_0 A M^2 t^3}{3\rho^2}\right). \quad (2.12)$$

Para comprender este modelo, en la Figura (2.5 (a)) se muestra un esquema, donde los círculos representan los sitios de nucleación y crecimiento, y se distinguen aquellos sombreados de los blancos por estar los primeros en etapa de crecimiento y ser los últimos nuevos sitios de nucleación. Además, los círculos superpuestos representan la posibilidad de sitios solapados de nucleación y crecimiento. En la Figura (2.5 (b)) se muestra una curva normalizada típica de densidad de corriente en función del tiempo para el modelo 3DI-(Li).

De la ecuación anterior se obtienen los siguientes parámetros (valores críticos):

$$J_m = \frac{zFk_2}{4}, \quad (2.13)$$

$$t_m = \ln(2) \frac{3\rho^2}{\pi M^2 k_1^2 A N_0}. \quad (2.14)$$

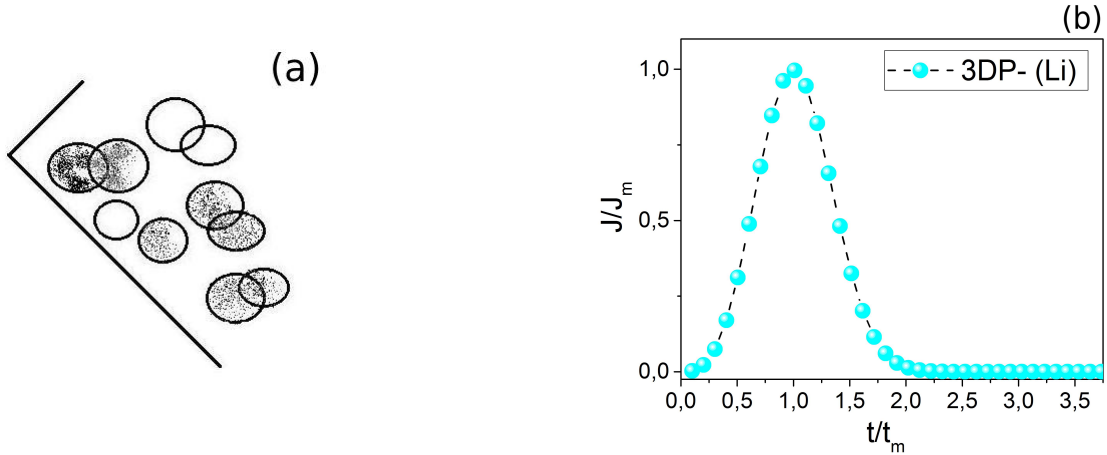


Figura 2.5: (a) Esquema representativo del modelo 3DP-(Li) donde los círculos sombreados representan los sitios de nucleación en estado de crecimiento y los círculos blancos corresponden a los nuevos sitios de nucleación que va apareciendo en el tiempo. La superposición de círculos alude a la posibilidad de sitios solapados de nucleación y crecimiento. (b) Curva típica de densidad de corriente vs. tiempo (normalizada) del modelo 3DP-(Li).

Modelo de Bewick, Fleischmann y Thirsk

El modelo alude a mecanismos de nucleación y crecimiento bidimensional, que se desarrollan en dos tipos de regímenes, uno instantáneo y otro progresivo. En ambos, el proceso de nucleación y crecimiento cristalino es limitado (Li) por la incorporación de átomos en la interfaz de la red, y los mismos se denotan por 2DI-(Li) y 2DP-(Li), respectivamente [12].

- **Transitorios tipo 2DI-(Li)**

Para este proceso bidimensional de régimen instantáneo se define la densidad de corriente como:

$$J_{2DI-Li}(t) = \frac{2\pi zFMhN_0^2k_g}{\rho} t \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 k_g^2}{\rho^2} t^2\right), \quad (2.15)$$

donde k_g [$\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$] es la constante de velocidad de nucleación lateral y h [cm] es el espesor de la capa. En la Figura (2.6 (a)) se muestra un esquema representativo de este mecanismo de nucleación y crecimiento, donde los círculos representan los sitios de nucleación, y el crecimiento es ilustrado por círculos en diferentes tonos de grises en referencia al crecimiento lateral es decir, radial. En la Figura (2.6 (b)) se grafica una curva típica de la densidad de corriente (normalizada) en función del tiempo, característica del modelo 2DI-(Li).

Para este modelo es posible encontrar los valores críticos (J_m y t_m), los cuales tienen las siguientes expresiones:

$$J_m = \frac{(2\pi)^{1/2} zFhN_0^{1/2}k_g}{\rho} \exp\left(-\frac{1}{2}\right), \quad (2.16)$$

$$t_m = \left[\frac{\rho^2}{2\pi M^2 N_0 k_g^2}\right]^{1/2}, \quad (2.17)$$

A partir de estos valores críticos, se encuentran expresiones para los parámetros relevantes k_g y h .

$$h = \frac{MJ_m t_m}{zF\rho \exp\left(-\frac{1}{2}\right)}. \quad (2.18)$$

$$N_0 k_g^2 = \frac{\rho^2}{2\pi M^2 t_m^2} \quad (2.19)$$

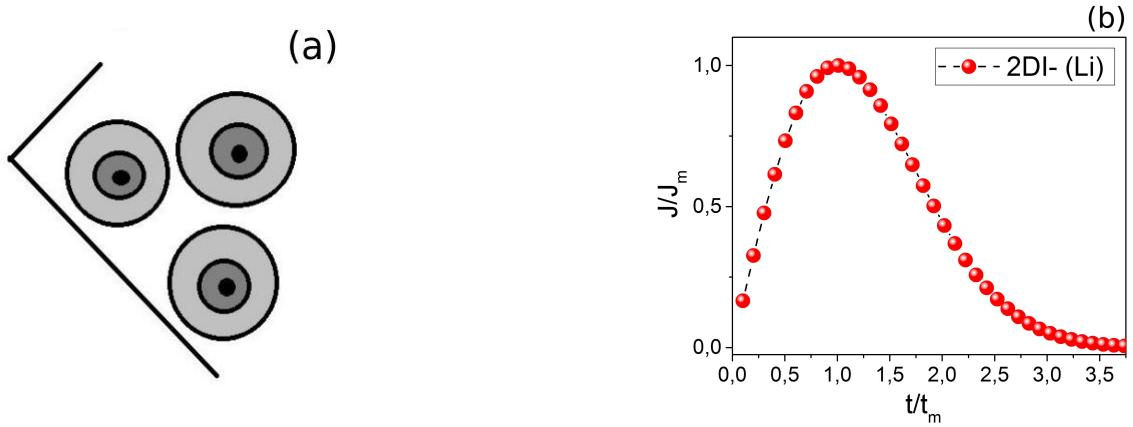


Figura 2.6: (a) Esquema representativo del modelo 2DI-(Li), donde los círculos representan los sitios de nucleación, y el crecimiento se ilustra a través del sombreado en diferentes tonos de grises para indicar crecimiento lateral (radial). (b) Curva de densidad de corriente vs. tiempo (normalizada) típica del modelo 2DI-(Li).

• Transitorios tipo 2DP-(Li)

En este modelo se tienen mecanismos de nucleación y crecimiento bidimensional de régimen tipo progresivo. La densidad de corriente en función del tiempo se define como:

$$J_{2DP-Li}(t) = \frac{\pi F M h A N_0 k_g^2}{\rho} t^2 \exp\left(-\frac{\pi M^2 A N_0 k_g^2}{3\rho^2} t^3\right). \quad (2.20)$$

En la Figura(2.7 (a)) se muestra el esquema representativo del modelo, donde los círculos representan los sitios de nucleación, el sombreados en tonos de grises indica el crecimiento lateral (radial), y los círculos blancos hacen referencia a la posibilidad de la aparición de nuevos sitios de nucleación y crecimiento. En la Figura (2.7 (b)) se muestra una curva típica normalizada de densidad de corriente en función del tiempo para este modelo.

Los valores de densidad de corriente máxima y los tiempos en que se dan estos valores se pueden calcular a partir de las siguientes expresiones:

$$J_m = zF \left(\frac{4\pi A N_0 k_g^2 \rho^2}{M}\right)^{1/3} h \exp\left(-\frac{2}{3}\right), \quad (2.21)$$

$$t_m = \left[\frac{2\rho^2}{\pi M A N_0 k_g^2}\right]^{1/3}. \quad (2.22)$$

A partir de estos valores críticos es posible estimar el espesor de la capa:

$$h = \frac{MJ_m t_m}{zF\rho \exp\left(-\frac{2}{3}\right)}. \quad (2.23)$$

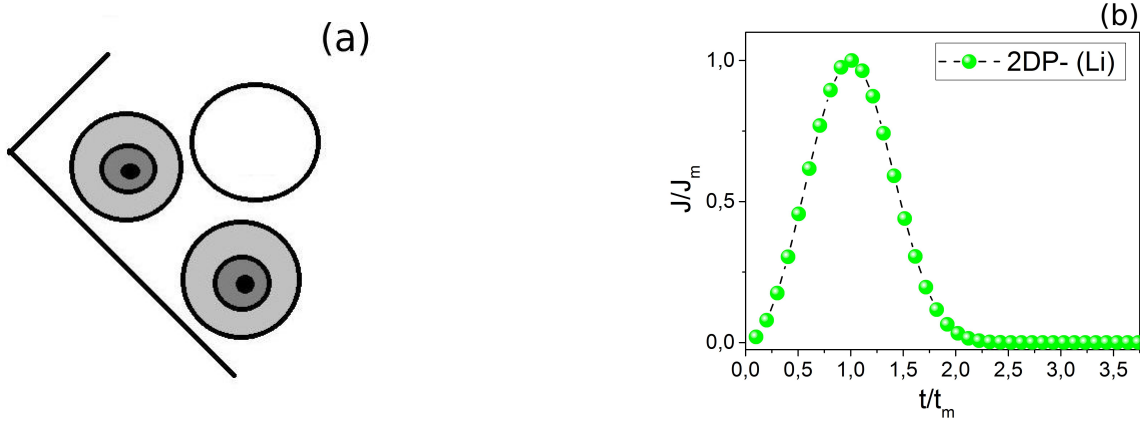


Figura 2.7: (a) Esquema representativo del modelo 2DP-(Li), donde los círculos sombreados representan los sitios de nucleación y los blancos hacen referencia a los posible nuevos sitios. El crecimiento radial se ilustra a través del sombreado en diferentes tonos de grises. (b) Curva típica de densidad de corriente vs. tiempo (normalizada) para el modelo 2DP-(Li).

Modelo de Adsorción- Desorción

En algunos casos, también es posible que se presenten procesos de adsorción-desorción en equilibrio. En la Figura (2.8) se muestra una curva representativa de corriente en función del tiempo para procesos de adsorción; los mismos son aproximados por funciones de tipo *Langmuir*:

$$J_{ad} = k_{ads} \exp(-k_{des}t). \quad (2.24)$$

Para las curvas de corriente en función de tiempo de este tipo de proceso, es posible estimar los parámetros k_{ads} (constante de adsorción) y k_{des} (constante de desorción), que están vinculados a través de la siguiente relación:

$$k_{ads} = k_{des}Q_{ads}, \quad (2.25)$$

donde Q_{ads} es la cantidad de iones adsorbidos en este mecanismo [9].

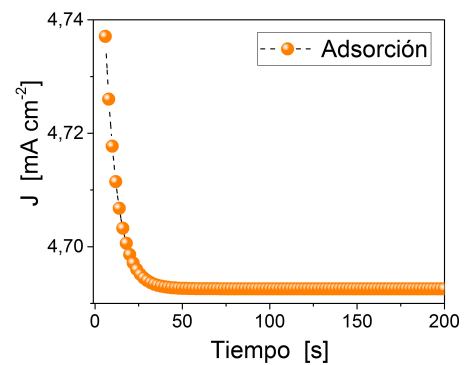


Figura 2.8: Curva de corriente vs. tiempo (normalizada), típica de procesos de adsorción.

Magnetismo y Mecanismos de Magnetización

Ferromagnetismo

Se sabe que algunos materiales en presencia de un campo magnético \mathbf{H} adquieren un momento magnético apreciable, en la misma dirección que el campo. La magnetización está definida por el vector \mathbf{M} cuya magnitud está dada por el momento magnético por unidad de volumen. En el sistema de unidades SI, la densidad de flujo magnético o inducción magnética \mathbf{B} cumple la relación:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}). \quad (2.26)$$

En la mayoría de los materiales, \mathbf{M} es proporcional al campo magnético \mathbf{H} a través de una constante de proporcionalidad, llamada susceptibilidad magnética χ , según:

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}. \quad (2.27)$$

Para el caso de los materiales paramagnéticos $\chi > 0$, y en los diamagnéticos $\chi < 0$. Los materiales ferromagnéticos no verifican esta relación, ya que \mathbf{M} no es una función univaluada de \mathbf{H} y su valor depende de la historia de los campos aplicados, es decir, presenta un comportamiento histerético. Una expresión usada para describir la relación entre M y H es:

$$M(H) = \frac{2}{\pi}M_S \arctan \left[\frac{H + H_C}{H_C} \tan \left(\frac{\pi M_r}{2M_S} \right) \right], \quad (2.28)$$

donde M_S es la magnetización de saturación, M_r la magnetización de remanencia y H_C el valor del campo coercitivo.

En la escala atómica, el ferromagnetismo es un tipo de ordenamiento magnético en el que los momentos dipolares magnéticos de los átomos (que tienen su origen en el momento magnético de espín y en el momento magnético orbital de los electrones atómicos) se alinean unos respecto a otros. Las interacciones entre los momentos magnéticos que propician su alineamiento paralelo son de origen cuántico, y están determinadas principalmente por interacciones coulombianas y por las restricciones impuestas por el principio de exclusión de Pauli. Esta acción conjunta se denomina "interacción de intercambio".

Ciclos de Magnetización

Un ciclo de magnetización (también llamado ciclo de histéresis) de un ferromagneto típico es el mostrado en la Figura (2.9), donde se grafica la componente de \mathbf{M} en la dirección del campo aplicado, en función de la magnitud del mismo. Este gráfico corresponde al ciclo de histéresis del material y a la curva de magnetización inicial.

Partiendo del punto O (que corresponde al estado inicial desmagnetizado $M = 0$ para $H = 0$), la magnetización crece con el incremento del campo aplicado siguiendo la curva OABC (llamada curva de magnetización inicial) hasta alcanzar el punto C, el cual corresponde a la magnetización de saturación (M_S).

En la región OA el proceso de magnetización es reversible, es decir que si se quita el campo aplicado, la magnetización vuelve a cero. Más allá de esta región, es decir en la zona ABC, el proceso de magnetización ya no es reversible, o sea que si el campo magnético disminuye, partiendo por ejemplo desde el estado saturado C, la magnetización disminuye gradualmente siguiendo la curva CD. Por esto cuando el campo externo aplicado es cero, se obtiene un valor no nulo de magnetización en el punto D, llamado magnetización de remanencia (M_R). Si se continúa incrementando el campo en el sentido negativo, la magnetización disminuye hasta que finalmente llega a un valor cero en el punto E. El valor absoluto del campo aplicado en este punto se denomina campo coercitivo (H_C) y a la curva generada entre los puntos DE se la llama curva de desmagnetización.

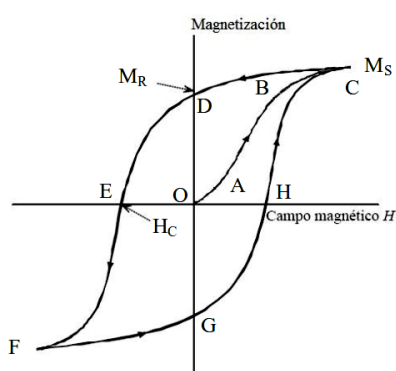


Figura 2.9: Ciclo de histéresis de un material ferromagnético.

Al continuar incrementando el campo en el sentido negativo, la magnetización sigue disminuyendo hasta alcanzar el punto F que corresponde a la magnetización de saturación en este sentido. Por último, si luego se varía el campo aplicado desde valores negativos (F y $G < H$) hacia valores positivos y continuando en este sentido, la magnetización evoluciona siguiendo la curva que pasa por los puntos FGHC. La curva de histéresis que conecta los puntos CDEFGC es reproducible completamente en ciclos consecutivos.

Propiedades Magnéticas del Hierro

El hierro es un material ferromagnético, que presenta una transición de fase magnética a la temperatura de Curie $T_C = 770 \text{ }^\circ\text{C}$. Por debajo de la misma el material es de carácter ferromagnético, y por encima de ese valor se comporta como un paramagneto [8]. Los materiales ferromagnéticos pueden clasificarse teniendo en cuenta el área encerrada en los ciclos de histéresis. En algunos casos, el lazo presenta una magnetización de saturación alta y una coercitividad baja (área pequeña); los materiales que poseen estas características se magnetizan y desmagnetizan fácilmente al aplicar un campo magnético y se denominan "ferromagnetos blandos" (ver Figura (2.10) izquierda). Por otra parte, cuando la coercitividad es alta y la magnetización algo menor (área grande) el material es difícil de magnetizar y conserva una magnetización remanente elevada después de quitar el campo magnetizante. Estos materiales se denominan "ferromagnetos duros" (ver Figura (2.10) derecha) [13].

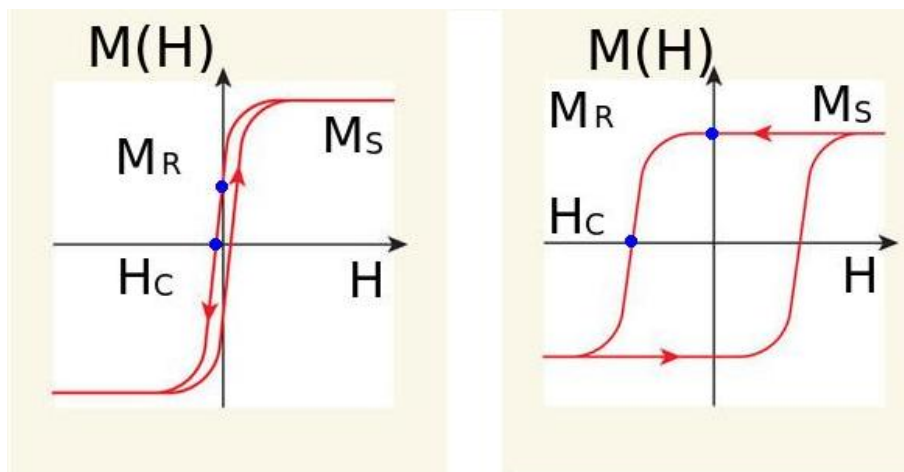


Figura 2.10: Ciclos de histéresis M vs. H típicos de ferromagnetos blandos (izquierda) y duros (derecha); las flechas indican la dirección en que se recorre la curva al aplicar un campo externo.

Entre los materiales ferromagnéticos blandos más comunes se pueden mencionar al hierro, los aceros y algunas aleaciones basadas en Fe.

Energía Libre en Materiales Magnéticos

La magnetización local $M(\mathbf{r})$ de un material magnético en términos de la posición \mathbf{r} , se encuentra determinada por la energía libre de magnetización $F(M(\mathbf{r}))$. El carácter de *energía libre* de esta función hace referencia al origen atómico del magnetismo; F se considera como una energía, la cual puede ser expresada en términos de constantes dependientes de la temperatura, como la magnetización espontánea $M_S = |M_S(\mathbf{r}, T)|$.

La energía libre de magnetización F , también es denominada energía magnética, y se compone de cuatro términos principales:

$$F = F_{int} + F_K + F_{ms} + F_H \quad (2.29)$$

donde F_{int} se denomina energía de intercambio, F_K es la energía de anisotropía, F_{ms} es la energía magnetostática y F_H es la energía de interacción con el campo externo \mathbf{H} , también llamada energía Zeeman.

Energía de Intercambio

La interacción de intercambio determina que la energía magnética de un conjunto de iones sea menor cuando los momentos magnéticos de los mismos están alineados de forma paralela (interacción ferromagnética) o antiparalela (interacción antiferromagnética).

$$F_{int} = \int A [(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2] dV \quad (2.30)$$

donde $m = M/M_S$ y A es la constante de intercambio.

Los materiales ferromagnéticos están caracterizados por la existencia de una magnetización espontánea, en ausencia de un campo magnético aplicado. La misma se presenta como resultado de la interacción de intercambio y depende de la temperatura, anulándose en la temperatura de Curie T_C , punto en el cual se puede suponer que el alineamiento ferromagnético de los iones es destruido por una energía térmica del orden de $k_B T_C$ (k_B es la constante de Boltzmann). Se define la constante de intercambio A en representación de la intensidad de energía de intercambio entre momentos magnéticos separados por una longitud a (el parámetro de red) como: $A = \left(\frac{k_B T_C}{a} \right)$.

Energía de Anisotropía Magnetocristalina

La anisotropía magnetocristalina es aquella producida por la interacción espín-órbita. Los orbitales electrónicos están acoplados a la estructura cristalográfica y por medio de su interacción con los espines hacen que éstos prefieran alinearse a lo largo de ciertos ejes cristalográficos. Por lo tanto, existen direcciones en el espacio en las cuales resulta más fácil magnetizar un dado cristal. En ausencia de un campo aplicado, la magnetización de un monocristal es paralela a una cierta dirección cristalográfica, la cual se define como dirección de fácil magnetización. La orientación relativa entre la magnetización y el eje cristalográfico principal de una estructura, determina el valor de la densidad de energía de anisotropía magnetocristalina (también denominada energía magnetocristalina).

Para cristales uniaxiales, como aquellos con simetría hexagonal o tetragonal, la densidad de energía magnetocristalina se aproxima como:

$$F_K = K_0 + K_1 \sin^2(\phi), \quad (2.31)$$

donde ϕ es el ángulo entre la magnetización y el eje fácil. En la mayoría de los cristales hexagonales este último coincide con el eje c . Cuando la magnetización está alineada con el eje fácil ($\phi = 0, \pi$) la densidad de energía magnetocristalina es mínima ($F_K = K_0$). Para rotar el vector magnetización hasta una dirección perpendicular al eje fácil en un cristal uniaxial, es necesario aplicar un campo conocido como el campo de anisotropía H_A del material magnético, cuyo valor máximo es:

$$H_A = \frac{2K_1}{M_S}. \quad (2.32)$$

La forma de una muestra afecta su energía de anisotropía magnética. Los polos magnéticos libres que se generan en la superficie originan un campo “desmagnetizante” H_D que depende de la estructura de la muestra y de la dirección del campo aplicado. El campo desmagnetizante es menor en la dirección de mayor longitud de la muestra y superior en el caso opuesto.

Energía Magnetostática

La energía magnetostática está definida por la siguiente expresión:

$$F_{M_S} = -\mathbf{H}_i \cdot \mathbf{M}_S, \quad (2.33)$$

donde el campo interno \mathbf{H}_i se define como:

$$\mathbf{H}_i = \mathbf{H}_{\text{apl}} + \mathbf{H}_D, \quad (2.34)$$

siendo \mathbf{H}_{apl} el campo externo y \mathbf{H}_D el campo desmagnetizante, resultante de los efectos de cargas superficiales fijas.

Para partículas elipsoidales magnetizadas a lo largo del eje principal, la energía magnetostática F_{M_S} se describe por medio de la siguiente ecuación:

$$F_{M_S} = \frac{NM_S^2}{2}, \quad (2.35)$$

donde el término N , es conocido como factor desmagnetizante. Éste representa la interacción dipolar magnetostática de los momentos magnéticos atómicos dentro de una partícula. Cuando el eje principal de un elipsoide de revolución es paralelo al eje de fácil magnetización, esta energía F_{M_S} se puede asociar a una anisotropía uniaxial denominada *anisotropía de forma*.

Energía Zeeman

La energía de interacción de un material magnético con un campo externo se denomina energía de Zeeman F_H y tiene en cuenta la interacción de la magnetización con el campo aplicado:

$$F_H = -HM_S V \cos(\phi) \quad (2.36)$$

donde ϕ es el ángulo entre el campo \mathbf{H} y la magnetización \mathbf{M} y V el volumen de la muestra.

Dominios Magnéticos

Con el objeto de explicar la dependencia de la magnetización con el campo magnético (histéresis), Weiss postuló que los ferromagnetos están conformados por *dominios magnéticos*. Cada uno de éstos tiene un valor de magnetización igual al valor de saturación M_S , pero la dirección de la magnetización varía de un dominio a otro.

El valor medido de la magnetización en una muestra es el promedio sobre estos dominios, y puede ser cero en una dirección particular en la cual exista un número igual de dominios paralelos y antiparalelos. La formación espontánea de dominios produce una disminución en la energía magnetostática asociada al flujo magnético producido por la magnetización en el exterior del material. Sin embargo, la región de transición entre dominios con distintas direcciones, la cual se denomina *pared de dominio*, incrementa la energía de intercambio del material debido al desalineamiento de los momentos magnéticos.

El equilibrio entre estos dos efectos contrapuestos define los valores del *ancho de pared* δ y la *densidad superficial de energía* γ de las paredes de dominio. Los valores de equilibrio para una pared que separa dos dominios cuyas magnetizaciones forman un ángulo de 180° (conocida como *pared de Bloch*), son [14]:

$$\delta_w = \pi \sqrt{\frac{A}{K_1}}, \quad (2.37)$$

$$\gamma = 4\sqrt{AK_1}. \quad (2.38)$$

Monodominios

El tamaño de los dominios d es proporcional a la raíz cuadrada del tamaño del cristal \sqrt{R} [15]. Por lo tanto, si se disminuye progresivamente el tamaño de la partícula manteniendo invariable su forma, el tamaño de dominio disminuye más que el de la partícula, resultando en una estructura monodominio. Una disminución de la energía de paredes y la energía magnetostática en una partícula esférica de radio R arroja la siguiente expresión para d :

$$d = \sqrt{\frac{9\gamma R}{2\pi M_S^2}}. \quad (2.39)$$

A medida que el radio de la partícula disminuye, el ancho de los dominios se reduce proporcionalmente a \sqrt{R} , de modo que el número de dominios en la esfera se reduce hasta llegar a una estructura monodominio, por debajo de un radio crítico

R_C que se expresa de la siguiente manera:

$$R_C = \frac{9\gamma}{8\pi M_S^2}. \quad (2.40)$$

El diámetro crítico de monodominio resulta, para el caso del hierro, de 14 nm.

Modelo de Stoner-Wohlfarth

El modelo de Stoner-Wohlfarth (SW) [16] se utiliza para la descripción simplificada de partículas magnéticas monodominio. En este modelo se supone la rotación coherente de la magnetización en una partícula con anisotropía uniaxial, sin interacción con otras partículas. En el caso de que se aplique un campo magnético externo \mathbf{H} a lo largo del eje de fácil magnetización, el ciclo de histéresis correspondiente posee una forma rectangular y la coercitividad H_C es igual al campo de anisotropía:

$$H_A = \frac{2K_1}{M_S}. \quad (2.41)$$

En el caso de aplicar un campo magnético en la dirección perpendicular al eje de fácil magnetización, se obtiene una línea recta $M(H)$, la cual alcanza el valor de saturación $M = M_S$ en el campo de anisotropía $H = H_A$. Para direcciones intermedias, el campo coercitivo resulta menor que el campo de anisotropía $H_c < H_A$.

En muchos casos es útil aproximar un imán como una colección de partículas no interactuantes y orientadas al azar, las cuales se comportan de acuerdo al modelo de Stoner-Wohlfarth. Tomando como aproximación al promedio sobre todas las direcciones espaciales, se obtiene un ciclo de histéresis caracterizado por $M_R = M_S$ y $H_C = 0,48 H_A$.

CAPÍTULO 3

Técnicas Experimentales

Difracción de rayos X

El método de difracción de rayos X (DRX) [17] (en general, y en particular, de polvos cristalinos) es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad, fase y estructura cristalina.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-6} nm hasta 10 nm, sin embargo la espectroscopía de rayos X convencional se limita a la región de aproximadamente 0,01 nm a 2,5 nm.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de radiación sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre los rayos X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación incidente. El resultado es la difracción, la cual da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg Ec.(3.1). En la Figura (3.1) se muestra un esquema representativo del proceso.

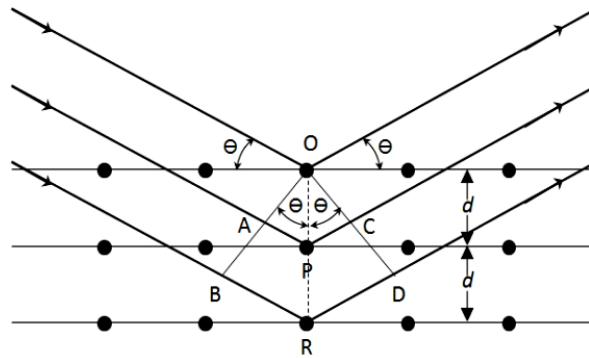


Figura 3.1: Esquema de la difracción de rayos X por un cristal. Los puntos representan los átomos de un plano cristalino.

El esquema presentado en la Figura (3.1), muestra un haz de radiación que colisiona contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , donde la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. La condición para que se produzca una interferencia constructiva del haz que incide formando un ángulo θ con la superficie del cristal, es:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.1)$$

donde n es un número entero que representa el orden de la difracción y d es la distancia interplanar del cristal.

Esta ecuación es la llamada Ley de Bragg; los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la igualdad anterior. Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas.

Teniendo en cuenta la Ley de Bragg, puede decirse que los requisitos para se produzca la difracción de rayos X son:

1. El espaciado entre las capas de átomos debe ser aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación incidente.
2. Los centros de dispersión deben estar distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

La identificación de las fases cristalinas a partir de su diagrama de difracción de polvo se basa en la posición de los máximos o líneas de difracción y en sus intensidades relativas. El ángulo de difracción 2θ se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos, con la ayuda de la ecuación de Bragg; la distancia se calcula a partir de la longitud de onda conocida de la fuente y del ángulo medido.

Las intensidades de las líneas dependen del número y del tipo de centros atómicos de dispersión que existen en cada grupo de planos y las concentraciones relativas de los distintos planos.

Estudio de Texturas

En una muestra policristalina, cada grano tiene normalmente una orientación cristalográfica diferente de la de sus vecinos. Considerando a las orientaciones de la totalidad de los granos, éstas pueden encontrarse distribuidas aleatoriamente o pueden tender a agruparse, en mayor o menor grado, alrededor de una o varias orientaciones particulares. Cualquier muestra que esté caracterizada por esta condición se dice que posee orientación preferencial o textura. La orientación preferencial puede tener una gran influencia sobre las intensidades de los picos de difracción. Es posible determinar esta orientación preferencial a partir del valor calculado para el coeficiente de textura, usando la siguiente relación:

$$T(hkl)_i = \frac{I(hkl)_i / I_0(hkl)_n}{\frac{1}{N} \sum I(hkl)_n / I_0(hkl)_n}, \quad (3.2)$$

donde hkl indica el índice de Miller del plano cristalino considerado, $I(hkl)_i$ es la intensidad observada para el plano (hkl) , $I_0(hkl)_n$ es la intensidad dispersada por el plano (hkl) , y N es el número total de líneas de difracción (picos). Si el valor encontrado para el coeficiente de textura es mayor que uno para algún plano, esto indica que existe una dirección preferencial de orientación de los cristales a lo largo de ese plano [18].

Estimación del tamaño de cristal

A partir de la siguiente expresión, conocida como ecuación de Scherrer, es posible estimar el tamaño medio de cristal en una muestra:

$$d_{Sch} = \frac{0,9\lambda}{B \cos(\theta)}, \quad (3.3)$$

donde λ es la longitud de la onda incidente, K_α (Cu) $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, B corresponde al ancho del pico de difracción a su altura media y θ es el ángulo de Bragg [19].

Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope, SEM*) es un equipo apropiado para el estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible, la imagen entregada por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra.

El microscopio posee diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los distintos detectores, en forma de imágenes en un monitor de TV, fotografía, espectro de elementos, etc. La técnica esencialmente consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de electrones. Este bombardeo provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con los detectores adecuados, proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

Uno de los detectores, el de electrones secundarios (aquellos que son arrancados a la propia muestra por la acción del haz incidente) capta la señal emitida por éstos y provee una imagen de la morfología superficial de la muestra. Con esta señal se tiene una imagen de la superficie similar a la visión del ojo humano debido a la gran profundidad de foco de esta señal.

Los microscopios electrónicos de barrido en algunos casos incorporan un detector de rayos X del tipo dispersivo en energía (*Energy Dispersive Spectrometer, EDS*) el cual permite identificar cuáles son las energías de los rayos X emitidos por la muestra como resultado de la interacción con los electrones incidentes y, por lo tanto, saber qué elementos químicos existen en ella.

De este modo, al espectro continuo de rayos X, originado por la radiación de frenado, se le superpone una serie de picos que se corresponden con las radiaciones características de cada uno de los elementos presentes en la muestra. Este espectro se genera en muy pocos segundos y la identificación de los elementos que origina cada uno de los picos es inmediata, de modo que el análisis cualitativo de todos los elementos químicos presentes en la muestra por encima del límite de detección del método puede realizarse con relativas rapidez y facilidad.

Las fotografías tomadas para el estudio de la morfología de las muestras en este trabajo se efectuaron utilizando el microscopio SEM Sigma Zeiss perteneciente al Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX), FaMAF-UNC. Para el análisis de las imágenes se utilizó el programa ImageJ.

Magnetometría de Muestra Vibrante

La caracterización magnética de las muestras se efectuó a temperatura ambiente utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM, por sus siglas en inglés), marca LakeShore 7300, perteneciente al Grupo Ciencia de Materiales de FaMAF.

El magnetómetro consta de un sistema oscilador que hace vibrar la muestra sujeta a una varilla, a una frecuencia constante (80 Hz), en un sentido perpendicular al campo aplicado, entre las piezas polares del electroimán que lo genera. Con bobinas sensoras se mide el cambio de flujo magnético, el cual es proporcional al momento magnético de la muestra y a la frecuencia de oscilación. Cuando la muestra está magnetizada tiene un momento dipolar magnético no nulo, el campo dipolar vibrante produce un flujo que varía en el tiempo e induce una fem en las bobinas captoras. Esta señal es comparada con la señal que simultáneamente es provista por un imán permanente en las bobinas de referencia. Ambas señales se comparan en un amplificador *lock-in* obteniéndose un valor para el momento magnético total de la muestra (en emu) en la dirección del campo. Un gaussímetro permite además obtener el valor del campo magnético aplicado por las piezas polares en forma directa para una dada magnetización. El sistema se calibra con una muestra patrón de Ni cuya magnetización de saturación es conocida. Con este magnetómetro se efectuaron mediciones de ciclos de histéresis M vs. $\mu_0 H$ con campos entre 1,5 y $-1,5$ T.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco

CAPÍTULO 4

Preparación de Muestras

Preparación de los Sustratos de Aluminio

Aspectos Generales

Para obtener las láminas estudiadas en este trabajo, primero se procedió a obtener un sustrato adecuado para efectuar la síntesis. Se utilizó una lámina de aluminio comercial (Al 98 % pureza), con las dimensiones que se indican en la Figura (4.1).

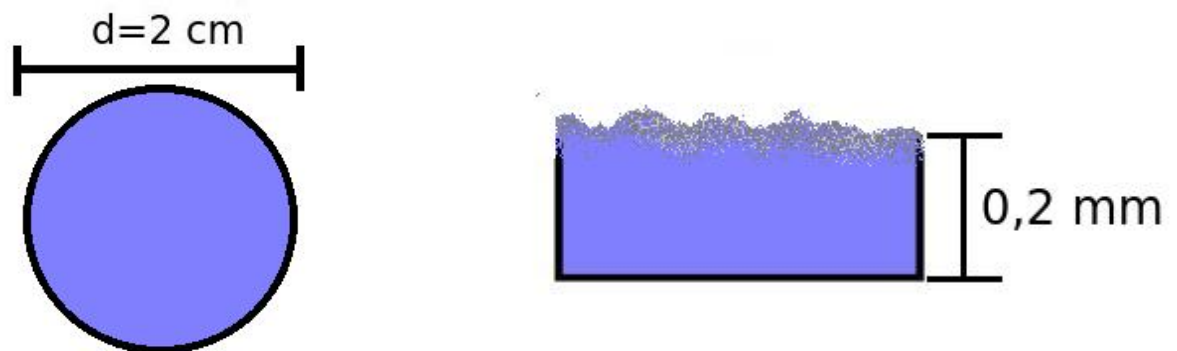


Figura 4.1: Esquema con las dimensiones de las láminas de Al comercial utilizadas para la preparación de sustratos.

El método de preparación de los sustratos está basado principalmente en la experiencia que el Grupo Ciencia de Materiales (FaMAF-UNC) ha adquirido en los últimos años al respecto, con algunas modificaciones basadas en la literatura pertinente [20], [21] y [22].

El acondicionamiento de los dos tipos de sustratos con los cuales se trabajó se comienza con una serie de procesos iniciales comunes para ambos tipos y luego se diferencian en el finalizado.

A continuación se describen las etapas comunes del proceso de acondicionamiento a los dos tipos de sustrato.

Acondicionamiento Inicial: Una vez que se tienen las láminas de las dimensiones adecuadas, se procede a la limpieza de las mismas, lo cual consiste en:

1. Lavar la lámina de Al con alcohol etílico.
2. Quitar los posibles restos de alcohol con agua ultrapura.
3. Sumergir la lámina en acetona, y colocarla en un ultrasonicador, durante 10 minutos.

Este procedimiento garantiza que el Al quede limpio y desengrasado. Luego de estos pasos, se retira el sustrato de la acetona, se limpia con alcohol y luego agua ultrapura, y se lo seca con el fin de evitar procesos de oxidación. Luego de realizado este procedimiento, se observa el sustrato y se decide qué lado se encuentra en mejores condiciones, es decir, aquel lado que tiene menos rayas y textura más lisa. Entonces se define una cara “buena” (lado más favorable), que será la cara utilizada para depositar la lámina de Fe.

Sustrato con Pulido Electroquímico

Con el fin de lograr una superficie lo más lisa posible, se realiza este tipo de pulido. El mismo consiste en sumergir el sustrato de Al, enfrentando su cara buena con un bloque de grafito de alta densidad que hace las veces de ánodo, en una solución de ácido perclórico (HCl_4) y etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). Luego se aplica una diferencia de potencial de 16 V (*dc*) durante aproximadamente 2 min. El resultado de este proceso deja la cara buena del Al pulida a espejo. Este tipo de sustrato será denominado sustrato liso EQ. En la Figura (4.2), se muestra de modo esquemático que la superficie del sustrato de Al pulido de esta manera tiene un aspecto liso (en su superficie).



Figura 4.2: Esquema representativo del aspecto final de lámina de Al pulida electroquímicamente.

Sustrato Anodizado

Con el objetivo de conseguir una superficie rugosa para el depósito de las películas de Fe, se realiza un anodizado y posterior decapado de la alúmina formada en la superficie. El proceso de anodizado consiste en hacer crecer óxido de aluminio (alúmina) sobre la superficie del sustrato de Al. Esta capa de óxido crece de manera desordenada en forma de poros cilíndricos, como se esquematiza en la Figura (4.5 (c)), dejando marcada la superficie del aluminio con “huellas” circulares. Para realizar el proceso de anodizado se coloca en una celda electroquímica un bloque de grafito de alta densidad, el cual actúa como ánodo en el sistema, y se enfrenta a éste la lámina de Al (cara buena), donde esta última cumple la función de cátodo. Luego se sumergen ambos elementos en una solución de ácido oxálico $(\text{COOH})_2$ $0,3 \text{ M}$ y se conecta el sistema a una fuente de tensión continua *dc*.

El sistema se mantiene a una temperatura constante de 2°C , durante 2, 3 h, y a un voltaje constante de 40 V. En la Figura (4.3) se puede observar el sistema descrito.



Figura 4.3: Sistema de anodizado.

Decapado

Para remover la capa de alúmina generada luego del anodizado, se utiliza una solución de abrasión de ácido crómico ($0,2 \text{ M Cr}_2\text{O}_3 + 0,4 \text{ M H}_3\text{PO}_4$). Se coloca la lámina de Al con la cara donde se hizo crecer la alúmina en contacto con la solución de abrasión, y se la deja a temperatura ambiente durante 24 h. Luego se retira la lámina y se procede a lavarla con agua ultrapura, para luego dejarla secar. Así se

obtiene un sustrato que no es perfectamente liso, sino que tiene una rugosidad, o picos, los cuales tienen un diámetro de aproximadamente ≈ 40 nm, como se aprecia en la Figura (4.4).

Al sustrato que resulta de estos procesos, se lo denomina sustrato rugoso o anodizado AN.

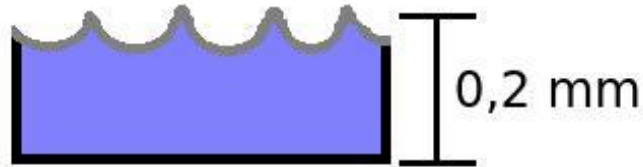


Figura 4.4: Esquema representativo del aspecto superficial de la lámina de Al rugosa (anodizado).

En la Figura (4.5) se esquematizan las etapas para la preparación de los dos tipos de sustratos. Las Figuras (4.5 (a) y (b)) corresponden a la obtención del sustrato liso, es decir aquel que se obtiene luego del pulido EQ, y las Figuras (4.5 (a-d)) representan las etapas de tratamiento de las láminas de Al que se realizan para obtener un sustrato rugoso (es decir, pulido electroquímico, anodizado y luego decapado).

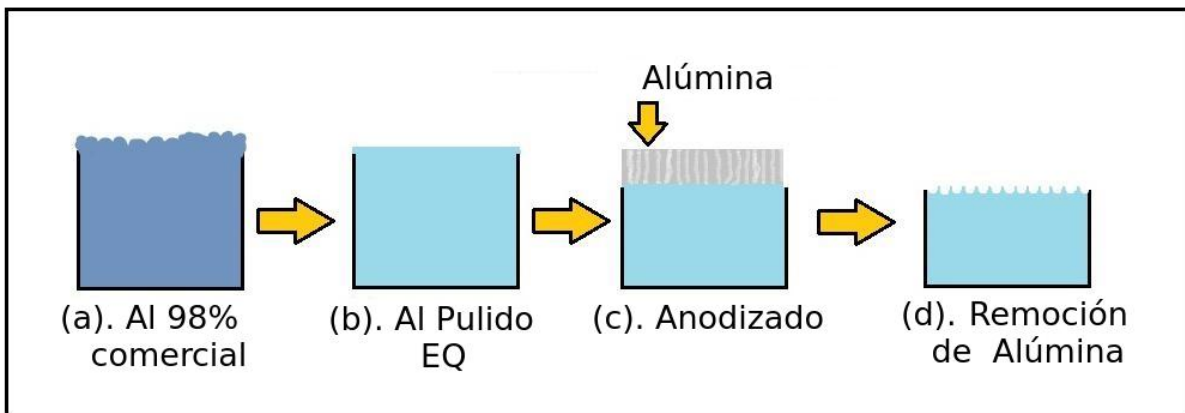


Figura 4.5: Etapas de la preparación de los dos tipos de sustratos de Al.

Electrodeposición de Películas de Hierro

Luego de la preparación de los dos tipos de sustratos, se procede a efectuar la electrodeposición de iones de hierro sobre los mismos para sintetizar películas de hierro.

Proceso de Electrodeposición

La técnica de electrodeposición consiste en el depósito de un metal (hierro) sobre un electrodo (cátodo), el cual se encuentra en contacto con una solución electrolítica. Para efectuar la electrodeposición se utiliza una celda electroquímica como la de la Figura (4.6 (a)), donde se muestra una fotografía ilustrativa del sistema empleado. En la Figura (4.6 (b)) se muestra esquemáticamente el sistema de electrodeposición, el cual consiste de un ánodo que en este caso se lo denomina contra-electrodo (de platino) conectado al cátodo (sustrato de Al) llamado electrodo de trabajo. Además, se cuenta con un electrodo de referencia (Ag vs. AgCl). Todo el sistema es sumergido en una solución electrolítica compuesta principalmente de iones de Fe. El proceso de electrodeposición consiste en aplicar una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo suficiente para que los iones que se encuentran distribuidos al azar en la solución electrolítica migren hacia el cátodo. Luego de que los iones se liberan de su envoltorio acuoso, se incorporan a la red cristalina metálica del cátodo por transferencia de carga. Este proceso se denomina electrodeposición y se denota por ED.

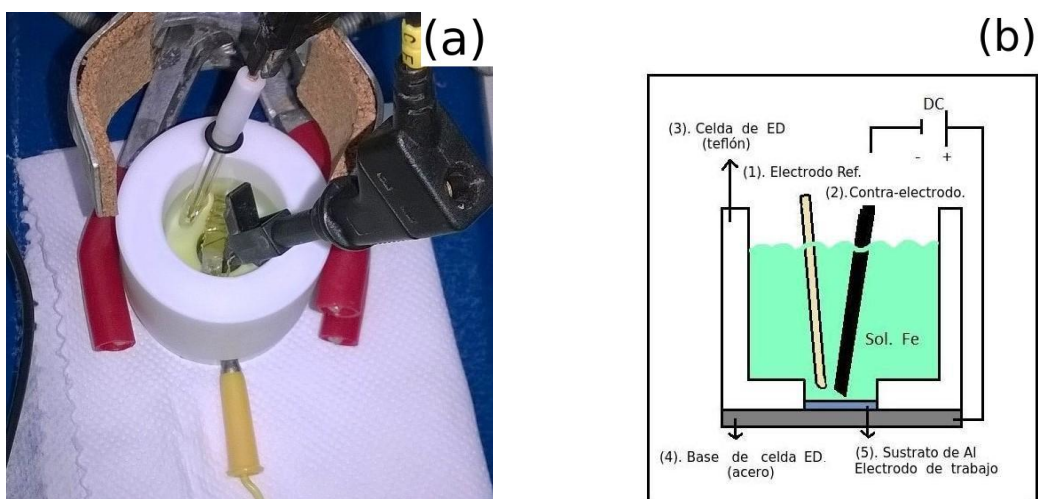
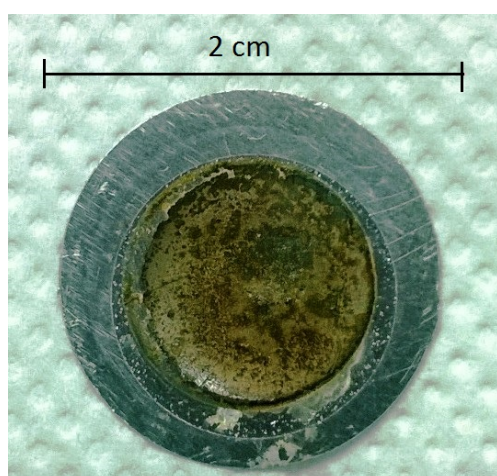


Figura 4.6: Fotografía (a) y esquema (b) del sistema de electrodeposición.

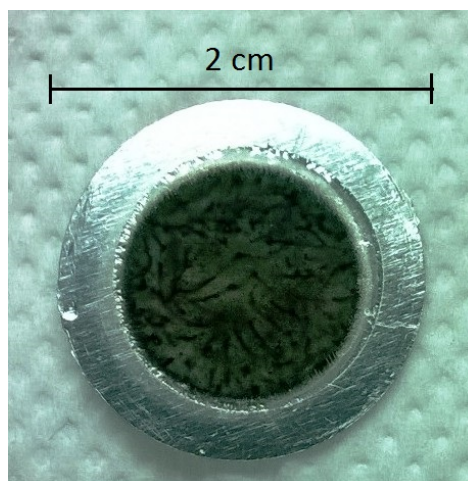
Para realizar la electrodeposición, se emplea un electrolito constituido por una solución acuosa de sulfato de hierro, ácido bórico (con el propósito de evitar el desprendimiento masivo hidrógeno), y ácido ascórbico. El mecanismo de reducción $\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$ es favorecido por el ácido bórico y el ascórbico se utiliza como controlador del mecanismo de oxidación (con el fin de tener Fe^{2+} estable). El ph del electrolito se mantiene constante en 4.

En el proceso de ED se controla el voltaje de electrodeposición V_{ED} y tiempo de electrodeposición t_{ED} . Para este trabajo, se utilizan potenciales de electrodeposición entre $-3,0$ y $-1,0$ V, en pasos de $0,5$ V, dos valores para el t_{ED} (t): 3000 s y 1500 s y los dos tipos de sustratos preparados: liso (EQ) y rugoso (AN).

Mientras se efectúa el proceso de ED, el sistema se encuentra a temperatura constante correspondiente a la temperatura ambiente. Se observa que cuando el proceso de ED se produce de manera exitosa, la coloración de la solución pasa de verde agua (muy claro) a amarillo (claro), y aumenta su intensidad a medida que transcurre el tiempo. Además, una vez finalizado el proceso de ED, el sustrato presenta coloración y rugosidad distintas de las iniciales, para los dos tipos de sustratos empleados, como se puede ver en las Figuras (4.7 (a) y (b)).



(a) Fotografía de muestra EQ-1,5.



(b) Fotografía de muestra AN-2,0.

Figura 4.7: Fotografías de muestras sintetizadas por electrodeposición de Fe.

Muestras a Estudiar

Para este trabajo se prepararon un total de ocho muestras, de las cuales cinco corresponden al tipo de sustrato liso EQ, en las que el potencial de ED varía desde $-3,0$ V a $-1,0$ V, y las tres restantes corresponden al sustrato rugoso AN, en las que el potencial de ED cambia desde $-1,5$ V a $-2,5$ V. Esta selección se basa en el interés de investigar las propiedades morfológicas y magnéticas en las láminas como función del potencial de ED y del sustrato. A continuación se proporciona la notación utilizada para denominar las diferentes muestras.

$$\boxed{\text{EQ-XY}}$$

$$\boxed{\text{AN-XY}}$$

donde EQ y AN designan el sustrato liso (pulido) y rugoso (anodizado), respectivamente, mientras que XY expresa el valor de potencial utilizado para la electrodeposición, en voltios. En lo que respecta al tiempo de electrodeposición empleado para sintetizar las películas de Fe t_{ED} , sólo dos de las ocho muestras se sintetizaron utilizando un $t_{ED}^1 = 3000$ s (EQ-3, 0 y EQ-2, 0); en las demás se utilizó $t_{ED}^2 = 1500$ s.

En la Tabla (4.1), se resumen las condiciones de síntesis de muestras de este trabajo.

Muestras Sintetizadas			
V_{ED} [V]	t_{ED} [s]	Sustrato Liso	Sustrato Rugoso
		Pulido Electroquímico (EQ)	Anodizado (AN)
$-1,0$	1500	EQ-1, 0	
$-1,5$	1500	EQ-1, 5	AN-1, 5
$-2,0$	3000	EQ-2, 0	AN-2, 0
$-2,5$	1500	EQ-2, 5	AN-2, 5
$-3,0$	3000	EQ-3, 0	

Tabla 4.1: Notación y características de síntesis de las muestras preparadas.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco

CAPÍTULO 5

Resultados y Discusión

Morfología y Composición de las Películas de Hierro

La descripción de la morfología de las láminas de Fe se realiza a partir de las imágenes de las mismas, obtenidas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) Sigma Zeiss, mientras que la composición se determina por medio del análisis de espectros de emisión de rayos X, medido con un detector adecuado adosado al mismo microscopio.

En lo que respecta a la morfología de las muestras estudiadas, para todas se observa su aspecto superficial. Para algunas también se aprecia su superficie inferior, entendiéndose por ésta a la superficie que tiene contacto con el sustrato. Cuando se mencione el término “superficie”, se hará referencia a la superficie de cara superior, es decir aquella que no tuvo contacto con el sustrato de Al.

El espesor de las láminas obtenidas se estima midiendo sobre las imágenes SEM las longitudes pertinentes con el programa ImageJ, y luego tomando el promedio de los valores medidos para estimar el valor del espesor (para cada muestra). El criterio que se utiliza para estimar el error es tomar la semi-diferencia entre los valores más extremos.

El análisis de la composición de los elementos presentes se realiza estudiando los espectros de energía (emisión de rayos X), a partir de los cuales se determinan los elementos constituyentes y sus respectivas concentraciones (en % atómico) para cada espectro seleccionado (zona estimativa, donde se efectúa el análisis). El detalle de todos los espectros obtenidos por emisión de rayos X (EDS) y las tablas con las concentraciones de los elementos de interés se presentan en el Anexo.

En la Tabla (5.1) se muestran imágenes ilustrativas de las estructuras que se observan en la superficie de las muestras analizadas, para las cuales se usa la siguiente denominación: *nanosheets* (ns), *nanosheets* aglomeradas en estructuras semiesféricas tipo flores (ns-f), esferoide tipo coral (esf-coral) y *nanoparticle* (piedras). Para la superficie inferior la denominación es “ramificado” o “rugoso”.

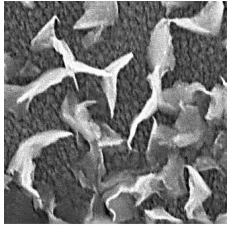
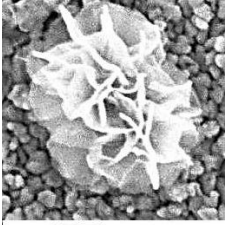
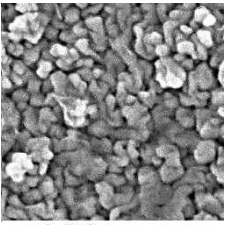
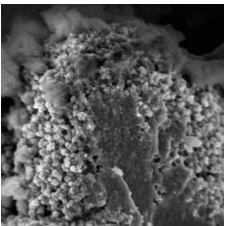
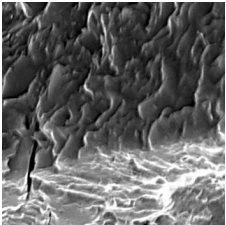
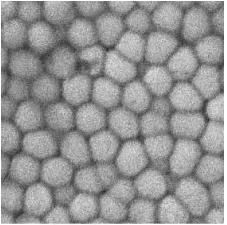
Estructuras			
			
<i>nanosheets</i> (ns)	<i>nanosheets</i> (flowers) (ns-f)	<i>nanoparticle</i> (piedras)	esferoides tipo coral (esf-coral)
Superficie en contacto con el sustrato			
			
(ramificado)	(rugoso)		

Tabla 5.1: Imágenes ilustrativas de las estructuras halladas en las diferentes muestras.

Morfología y Composición de Películas sobre Sustratos Lisos

Se presentan a continuación las fotografías SEM de la superficie, espesor y en algunos casos particulares imágenes de la superficie inferior de las muestras sintetizadas sobre sustrato liso EQ, y la correspondiente identificación de las estructuras observadas en cada caso. Además, se exhiben los espectros seleccionados para la determinación de la composición de las estructuras. Casi todas las láminas que se sintetizan sobre este tipo de sustrato se desprenden fácilmente del mismo, salvo en el caso de la muestra EQ-1, 0.

- Muestra EQ-1, 0

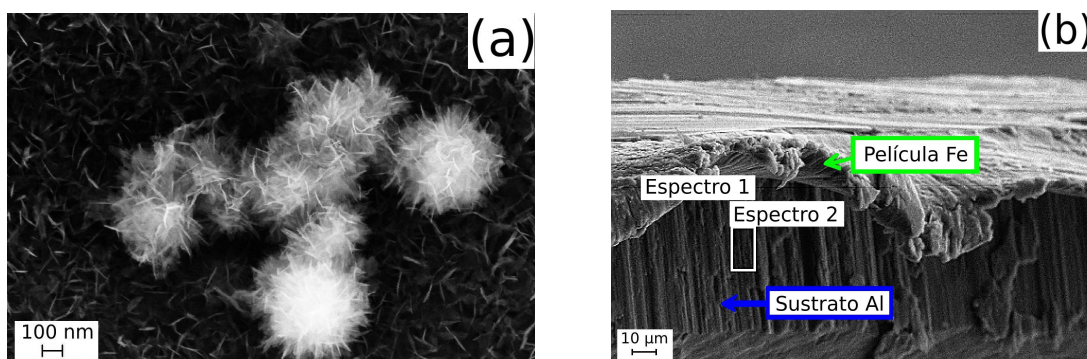


Figura 5.1: (a) Estructuras laminares *nanosheets* (ns) distribuidas homogéneamente en el área observada. También se observan estructuras laminares aglomeradas de forma semiesférica tipo “flores” (ns-f). (b) Fotografía de canto, donde se observa en color gris oscuro el sustrato de Al y en gris claro la lámina de Fe. Se estima el espesor de lámina: $d = (4 \pm 1) \mu\text{m}$. La Figura (6.1) del Anexo muestra los espectros correspondientes y las composiciones determinadas.

Espectro 1		Espectro 2	
Elemento	% atómico	Elemento	% atómico
O	3	O	3
Al	97	Al	97

Tabla 5.2: Composiciones de los espectros seleccionados en la Figura (5.1 (b)).

- Muestra EQ-1, 5

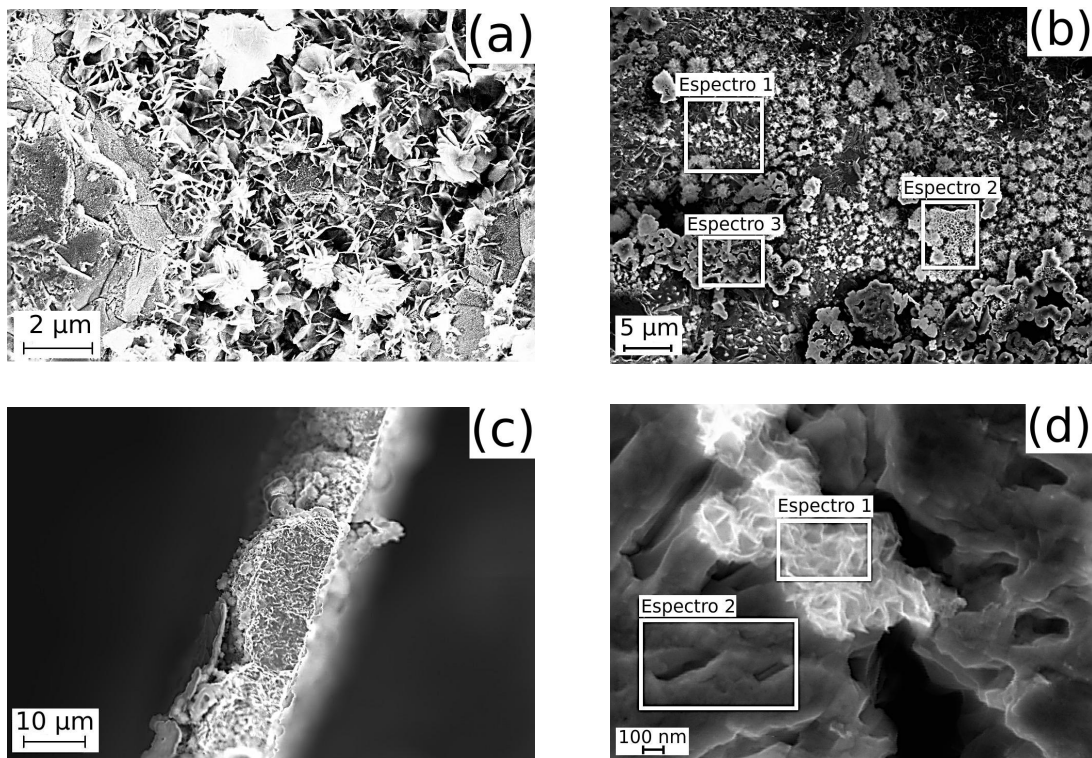


Figura 5.2: (a) Estructuras laminares ns, y ns-f. (b) Espectros seleccionados en la superficie de la muestras para determinación de composición (por EDS). (c) Imagen de canto; espesor estimado de lámina: $d = (17 \pm 2) \mu\text{m}$. (d) Fotografía de superficie inferior y selección de espectros correspondientes a estructuras ramificada y ns-f, respectivamente.

Espectro 1		Espectro 2		Espectro 3	
Elemento	% atómico	Elemento	% atómico	Elemento	% atómico
O	20	O	53	O	60
Fe	80	Fe	47	Fe	40

Tabla 5.3: Composiciones de los espectros seleccionados en la Figura (5.2 (b)) de la muestra EQ-1, 5.

Espectro 1		Espectro 2	
Elemento	% atómico	Elemento	% atómico
O	36	O	4
Fe	64	Fe	96

Tabla 5.4: Composiciones de los espectros seleccionados en la Figura (5.2 (d)) de la muestra EQ-1, 5.

- Muestra EQ-2, 0

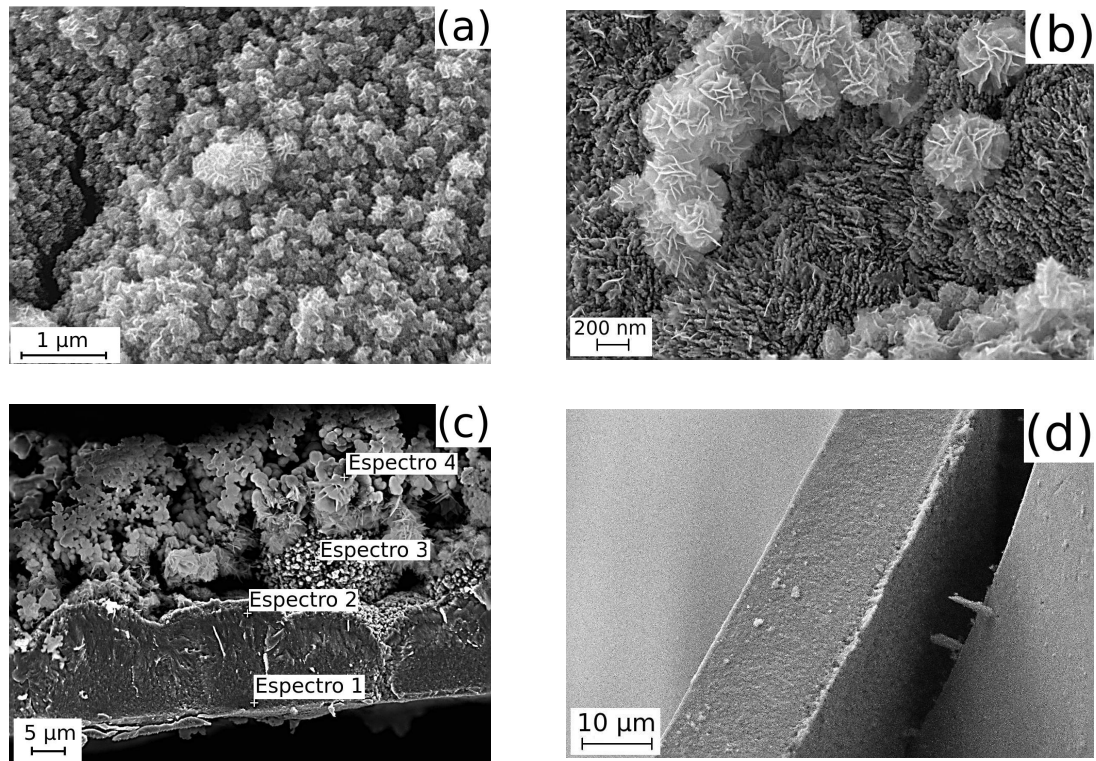


Figura 5.3: (a) Zona de la superficie en la cual se observa la presencia de estructuras semiesféricas de diferentes tamaños. (b) Las semiesferas de la Figura (5.3 (a)), se presentan en dos tipos de estructuras: una laminar “flor” (ns-f) y otra denominada “esferoide tipo coral” (esf-coral). (c) Imagen de canto donde se realizan espectros de emisión de rayos X para diferentes zonas. (d) Fotografía SEM de canto. Valor estimado del espesor de lámina: $d = (18 \pm 2)\mu\text{m}$.

Espectro	
Elemento	% atómico
O	60
Fe	40

Espectro 1	
Elemento	% atómico
O	19
Fe	81

Espectro 2	
Elemento	% atómico
O	19
Fe	81

Espectro 3	
Elemento	% atómico
O	31
Fe	69

Espectro 4	
Elemento	% atómico
O	67
Fe	33

Tabla 5.5: Composiciones de los espectros seleccionados de la Figura (5.3 (a)), para la primer tabla de izquierda a derecha, las restantes corresponden a los espectros seleccionados en la Figura (5.3 (c)) de la muestra EQ-2, 0.

- Muestra EQ-2, 5

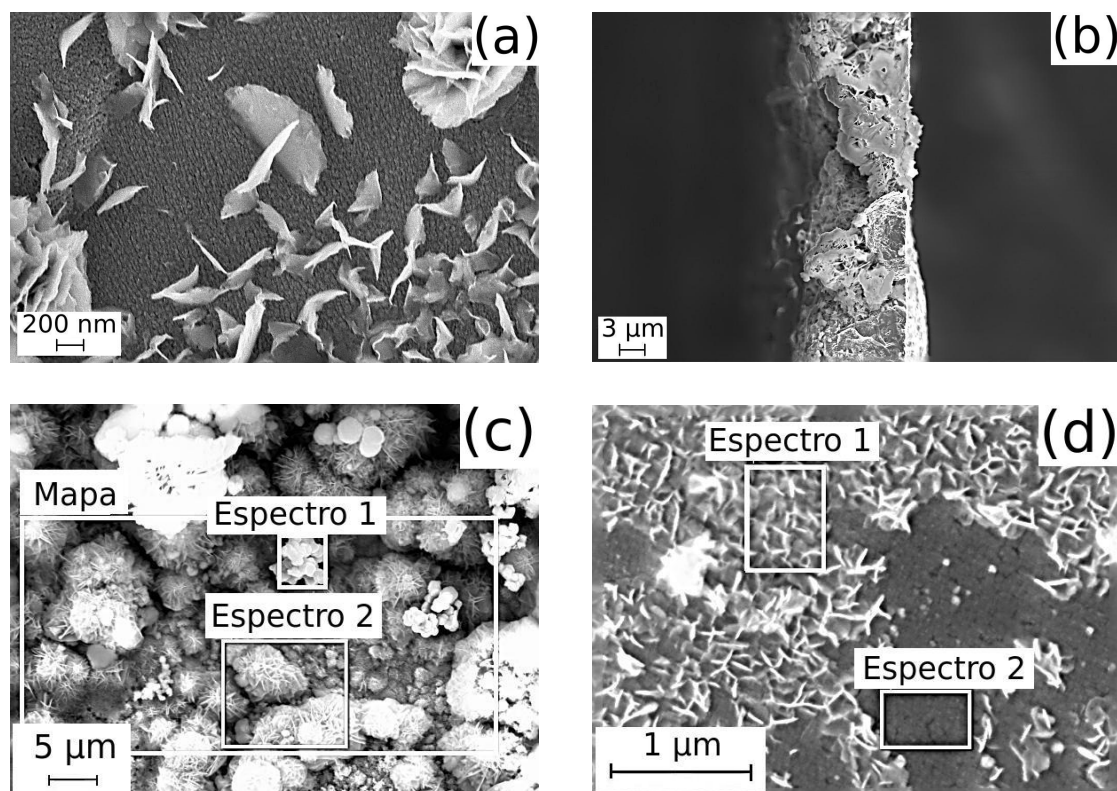


Figura 5.4: (a) “Base” homogénea sobre la cual hay estructuras ns y ns-f. (b) Fotografía SEM de canto. Espesor de la lámina: $d = (14 \pm 2)\mu\text{m}$. (c) y (d) Imágenes SEM de la superficie sobre la que se realiza el análisis de composición de dos estructuras diferentes.

Espectro 1		Espectro 2	
Elemento	% atómico	Elemento	% atómico
O	56	O	25
Fe	44	Fe	75

Tabla 5.6: Composiciones de los espectros seleccionados en la Figura (5.4 (c)) de la muestra EQ-2, 5.

Espectro 1		Espectro 2	
Elemento	% atómico	Elemento	% atómico
O	27	O	28
Fe	73	Fe	72

Tabla 5.7: Composiciones de los espectros seleccionados de la Figura (5.4 (d)) de la muestra EQ-2, 5.

- Muestra EQ-3, 0

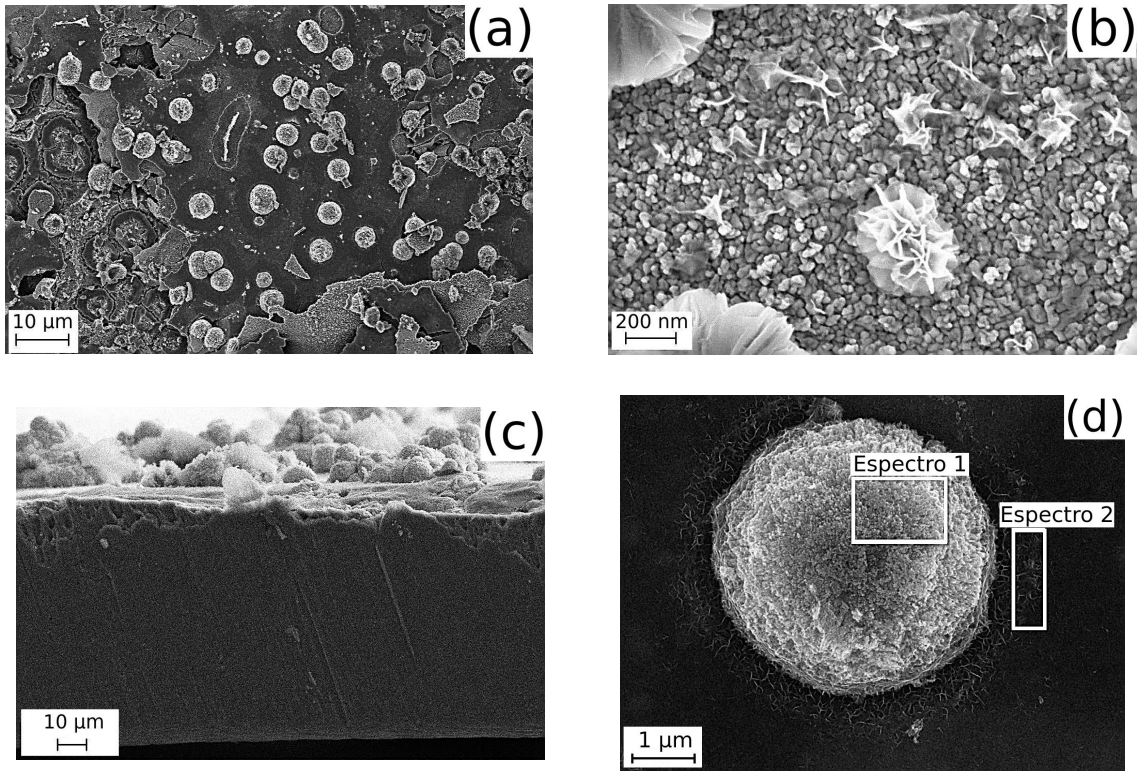


Figura 5.5: (a) Se observa una “base” en gris oscuro, sobre la cual se distinguen estructuras semiesféricas. (b) “Base” con una estructura *nanoparticle*, como piedras, y estructuras ns y ns-f. (c) Fotografía SEM de canto. Espesor estimado de la lámina: $d = (83 \pm 4)\mu\text{m}$. (d) Selección de espectros en zona superficial para análisis por emisión de rayos X.

Espectro 1		Espectro 2	
Elemento	% atómico	Elemento	% atómico
O	50	O	35
Fe	50	Fe	65

Tabla 5.8: Composiciones de los espectros seleccionados en la Figura (5.5 (d)) de la muestra EQ-3, 0.

Morfología y Composición de Películas sobre Sustratos Rugosos

Se presentan a continuación las fotografías SEM de la superficie, espesor y algunas imágenes de la superficie inferior para las muestra sintetizadas sobre sustrato rugoso AN, y la correspondiente identificación de las estructuras observadas en cada caso. También se muestran los espectros seleccionados para la determinación de la composición elemental de cada estructura observada. Las láminas que se sintetizan sobre este tipo de sustrato quedan fuertemente adheridas al mismo. Para estudiar la superficie inferior de las muestras AN-1, 5 y AN-2, 5 se debió desprenderse mecánicamente la película del sustrato haciendo una presión considerable con una herramienta adecuada.

- Muestra AN-1,5

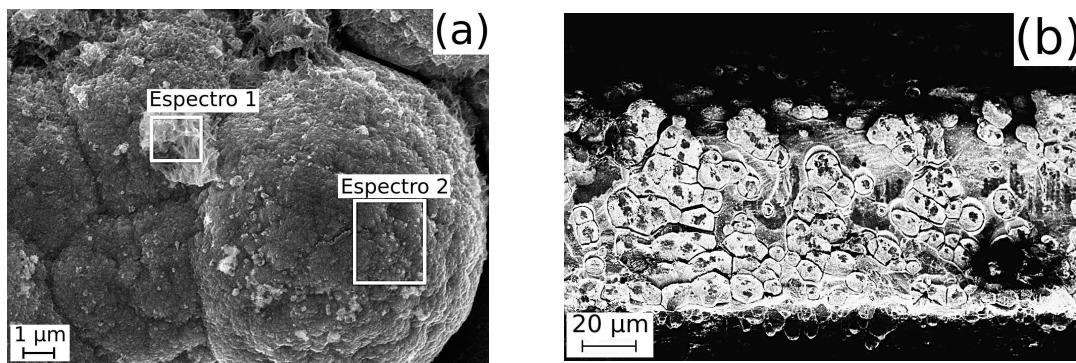


Figura 5.6: (a) Selección de dos zonas para EDS: una para la estructura esf-coral y otra para ns. (b) Fotografía SEM de canto. Valor estimado del espesor de la película: $d = (73 \pm 4)\mu\text{m}$.

Espectro 1		Espectro 2	
Elemento	% atómico	Elemento	% atómico
O	81	O	72
Fe	19	Fe	19

Tabla 5.9: Composiciones de los espectros seleccionados en la Figura (5.6 (a)) de la muestra AN-1, 5.

- Muestra AN-2,0

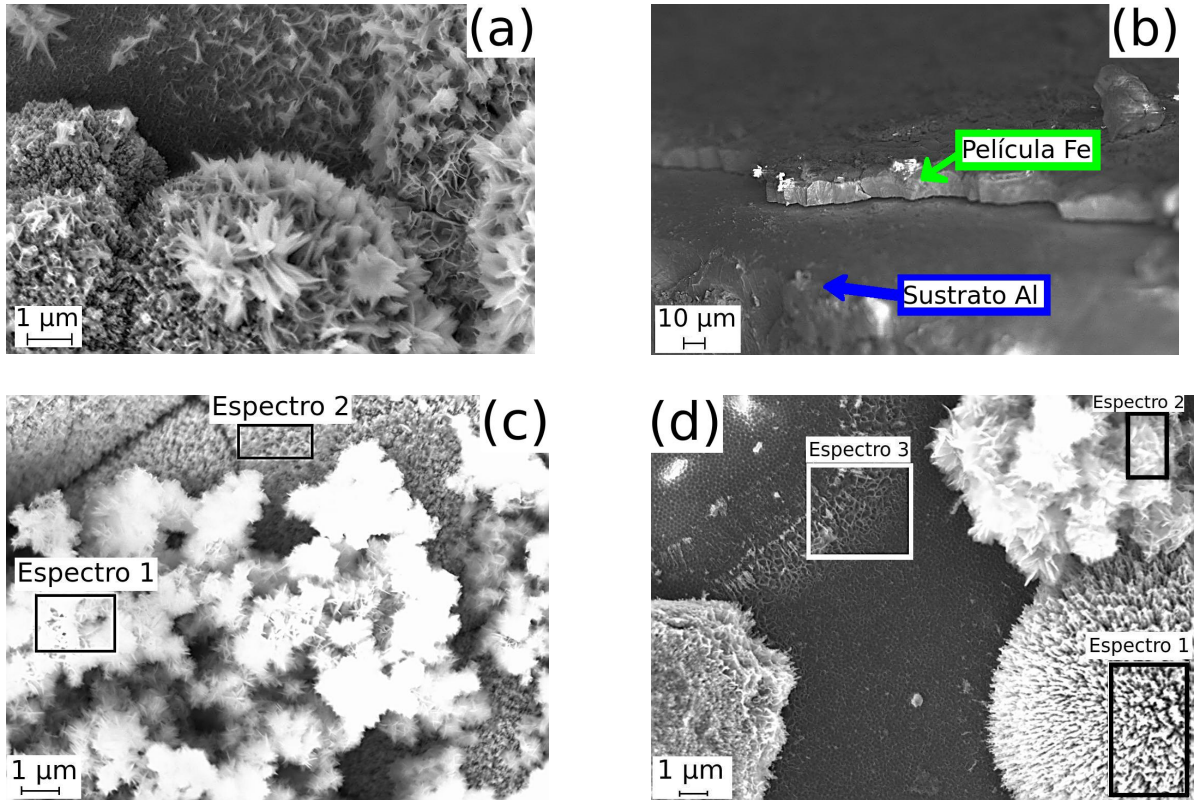


Figura 5.7: (a) Se encuentran ns sobre la estructura esf-coral. (b) Fotografía SEM de canto. Valor estimado del espesor de la lámina: $d = (12 \pm 2)\mu\text{m}$. (c) y (d) Espectros elegidos sobre la superficie para efectuar el análisis por emisión de rayos X.

Espectro 1		Espectro 2	
Elemento	% atómico	Elemento	% atómico
O	59	O	26
Fe	41	Fe	74

Tabla 5.10: Composiciones de los espectros seleccionados en la Figura (5.7 (c)) de la muestra AN-2,0.

Espectro 1		Espectro 2		Espectro 3	
Elemento	% atómico	Elemento	% atómico	Elemento	% atómico
O	30	O	49	O	57
Fe	70	Fe	51	Fe	43

Tabla 5.11: Composiciones de los espectros seleccionados en la Figura (5.7 (d)) de la muestra AN-2,0.

• Muestra AN-2, 5

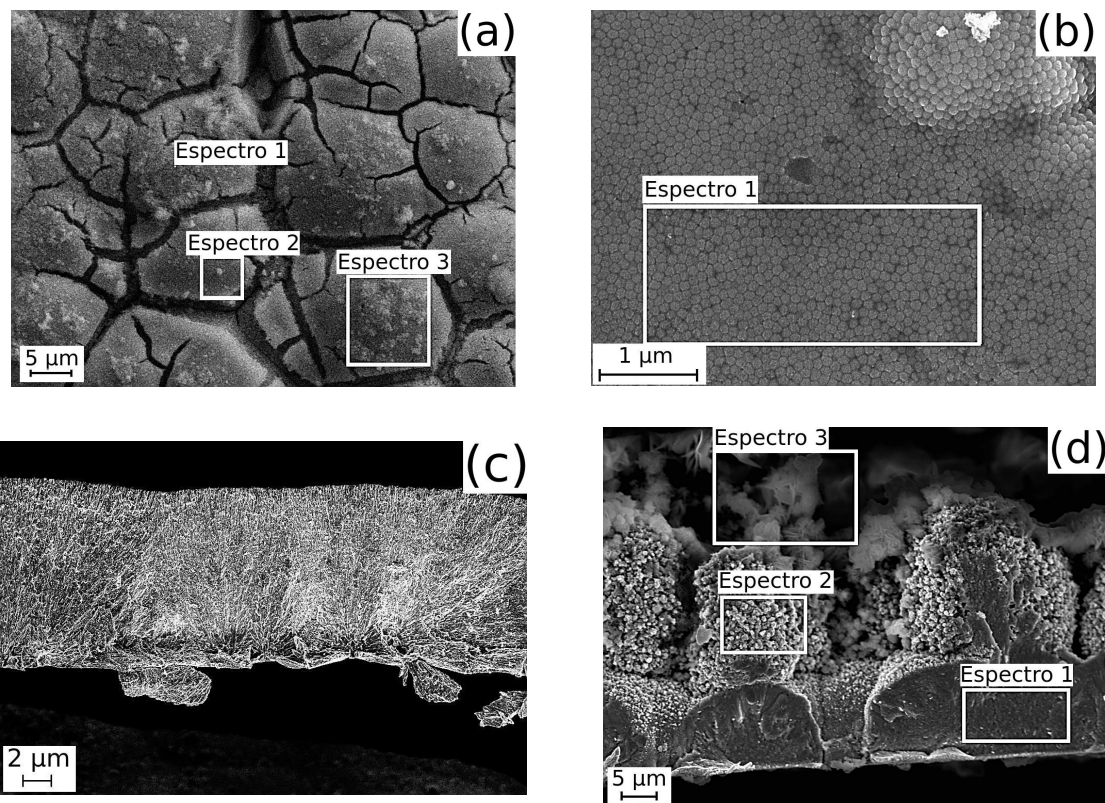


Figura 5.8: (a) Fotografía de la superficie y zonas seleccionadas para analizar la composición de estructuras aglomeradas de esferoides. (b) Imagen de la superficie inferior de la lámina. (c) Fotografía SEM de canto. Espesor estimado de la lámina: $d = (12 \pm 2)\mu\text{m}$. (d) Imagen de canto de la película. Se observa una estructura homogénea en el espesor. En la superficie se observan estructuras esf-coral y ns-f. Selección de espectros para análisis de composiciones.

Espectro 1		Espectro 2		Espectro 3	
Elemento	% atómico	Elemento	% atómico	Elemento	% atómico
O	47	O	49	O	48
Fe	53	Fe	51	Fe	52

Tabla 5.12: Composiciones de los espectros seleccionados en la Figura (5.8 (a)) de la muestra AN-2, 5.

Espectro 1		Espectro 1		Espectro 2		Espectro 3	
Elemento	% atómico	Elemento	% atómico	Elemento	% atómico	Elemento	% atómico
O	15	O	12	O	13	O	71
Fe	85	Fe	88	Fe	87	Fe	29

Tabla 5.13: Composiciones de los espectros seleccionados en la Figura (5.8 (b)) (primer tabla de izquierda a derecha) y Figura (5.8 (d)) de la muestra AN-2, 5.

5.1. MORFOLOGÍA Y COMPOSICIÓN DE LAS PELÍCULAS DE HIERRO

En la Tabla (5.14) se muestra un resumen de las estructuras observadas en las distintas muestras estudiadas, sus composiciones correspondientes y los espesores estimados de las láminas.

Estructuras y Composiciones						
Muestra	Espesor [μm]	Estructura	$\frac{O\%at}{Fe\%at}$	wüstita	magnetita	hematita
				FeO	Fe ₃ O ₄	α -Fe ₂ O ₃
EQ-1,0	(4 \pm 1)	ns nf	* *			
EQ-1,5	(17 \pm 2)	ns nf	1, 3 y 1, 5		✓	✓
EQ-2,0	(18 \pm 2)	ns-f esf-coral	1, 5 *			✓
EQ-2,5	(14 \pm 2)	ns ns-f piedas	* 1, 3 *		✓	
EQ-3,0	(83 \pm 4)	ns ns-f esf-coral piedras	* * 1 *	✓		
AN-1,5	(78 \pm 4)	ns ns-f esf-coral	* * *			
AN-2,0	(12 \pm 2)	ns ns-f esf-coral	1, 3 1 y 1, 5 *	✓	✓	✓
AN-2,5	(12 \pm 2)	ns ns-f esf-coral rugoso	* * 1 * †	✓		

*Otros Óxidos † Fe puro

Tabla 5.14: Espesores de las láminas, tipos de estructuras encontradas y fases presentes, calculadas a partir de los espectros de emisión de rayos X.

Discusión

En lo que respecta a la morfología de las muestras estudiadas, se encuentra la presencia de diferentes estructuras, como se especifica en la Tabla (5.14), compuestas de distintos óxidos de hierro (wüstita, magnetita y hematita). En todas las láminas

es posible identificar la estructura *nanosheet-flowers* (ns-f). Estudiando las composiciones elementales de las muestras, se observa que en todos los casos en que se detecta la composición correspondiente a la hematita, la estructura observada es la ns-f (muestras: EQ-1, 5, Figura (5.2 (b)), Espectro 3 de la Tabla (6.2); EQ-2, 0, Figura (5.3 (a)), Espectro de la Tabla (5.5); y AN-2, 0, Figura (5.7 (c)), Espectro 2 de la Tabla (5.10)). En otros casos se encuentra que esta estructura se conforma de magnetita, como en las muestras: EQ-1, 5, Figura (5.2 (b)), Espectro 2 de la Tabla (6.2); EQ-2, 5, Figura (5.4 (c)), Espectro 1 de la Tabla (6.6) y AN-2, 0, Figura (5.7 (d)), Espectro 2 de la Tabla (6.11) o de wüstita, como en la muestra AN-2, 0, Figura (5.7 (d)), Espectro 3 de la Tabla (6.11).

Por otro lado, se identifica en la superficie de todas las muestras, a excepción de EQ-1, 0 y EQ-1, 5 la estructura esferoide tipo coral. En particular, para las láminas sintetizadas con los potenciales más elevados, EQ-3, 0 (Figura (5.8 (a)) Espectros 1-3 de la Tabla (6.12)) y AN-2, 5 (Figura (5.5 (d)) Espectro 1 de la Tabla (6.8)) se encuentra que la composición de estos esferoides corresponde a la wüstita (FeO). Para el resto de las muestras la estructura esf-coral se conforma de otros óxidos de hierro.

En las muestras EQ-2, 5 y EQ-3, 0 se observa una “base” sobre la cual se distingue la presencia de ns y ns-f. Esta “base” tiene una estructura tipo piedra y su composición es principalmente Fe puro, como se muestra en la Figura (5.4 (d)), Espectro 2 de la Tabla (5.7) para la película EQ-2, 5.

Al estudiar los espesores de las muestras, se encuentra que la película EQ-1, 0 es la más delgada, con $4\ \mu\text{m}$. Además, se observa que EQ-3, 0 y AN-1, 5 tienen espesores de $\approx 80\ \mu\text{m}$, mientras que en el resto de las muestras el espesor es $\approx 12 - 18\ \mu\text{m}$. A partir de los resultados obtenidos por SEM y EDS no es posible explicar la causa a la cual se debe esta diferencia, por lo cual se lo considera como motivación para el estudio de los modelos de nucleación y crecimiento (ver sección siguiente).

Para determinar la composición a lo largo del espesor de las muestras, se efectuó un análisis químico elemental (EDS) para los dos tipos de sustratos empleados. Para las muestras EQ-2, 0 y AN-2, 5 (ver Figura (5.3 (c)), Espectro 1-4 de la Tabla (5.5), y Figura (5.8 (d)), Espectro 1-3 de la Tabla (5.13)), se encuentra que el espesor está conformado por un gran porcentaje de Fe puro y poco oxígeno (probablemente formando algunos óxidos de hierro en baja proporción), y se aprecia que el porcentaje atómico de Fe disminuye (y el de oxígeno crece) hacia la superficie de las muestras.

También se analiza la morfología y composición de la superficie inferior (en contacto con el sustrato) de cada muestra. Se encuentra que una lámina depositada sobre un sustrato liso EQ, presenta una estructura tipo “ramas” y su composición es principalmente de Fe puro. Además, se encuentra la presencia de estructuras ns-f

para la muestra EQ-1, 5 (Figura (5.2 (d)), Espectro 1 (se identifica ns) y Espectro 2 (se identifica estructura ramificada) de la Tabla (5.4)). Para el sustrato de tipo rugoso se encuentra que la superficie inferior adquiere la forma del “molde” del sustrato (pocitos), y en lo que respecta a su composición, también se halla la presencia mayoritaria de Fe puro como en las muestras de sustratos lisos (ver, por ejemplo, la muestra AN-2, 5 (Figura (5.3 (b)), Espectro 1 de la Tabla (5.13))).

Conclusiones Parciales

En general, se encuentra que la superficie de las muestras estudiadas presenta diferentes estructuras conformadas por distintos óxidos de hierro (wüstita, magnetita y hematita). Además, se observan estructuras comunes en todas las muestras tales como *nanosheets* (ns) y *nanosheets-flowers* (ns-f). Para todas (a excepción de dos películas depositadas sobre sustratos EQ con potenciales más bajos), se identifica otra estructura llamada “esferoide tipo coral” que está constituida por diferentes óxidos de hierro. Para las muestras sintetizadas con potenciales de electrodeposición más altos para los dos tipos de sustratos empleados, se tiene que el óxido presente en la superficie de los esferoides es wüstita (FeO).

En cuanto a los espesores de las láminas, se tiene que a menor potencial de ED se obtiene un menor espesor. Se encuentra que la mayoría de las muestras tiene espesores $\approx 12 - 18\mu\text{m}$ y para dos muestras (EQ-3, 0 y AN-1, 5) se tienen espesores de $\approx 80\mu\text{m}$. Este efecto aún no ha podido ser explicado en términos de t_{ED} , ya que el tiempo de ED de estas dos muestras no es el mismo, aunque seguramente la composición real de la solución empleada juega un rol importante en la velocidad de electrodeposición de los iones y, por lo tanto, en el espesor final de las láminas.

Se halla que el espesor de las muestras está constituido principalmente por Fe puro, y por pequeños porcentajes de oxígeno, por lo cual puede concluirse que la oxidación tiene lugar principalmente en las superficies de las láminas.

Se observa que las láminas depositadas sobre un sustrato rugoso quedan fijadas al mismo, copiando la ondulación del aluminio de base. Para poder observar esta morfología (Figura (5.8 (b))), fue necesario despegar la película del sustrato haciendo presión con una espátula. En oposición a esto, las muestras depositadas en sustratos lisos se desprenden fácilmente luego de finalizado el proceso de ED.

Curvas de Transitorios (CTTs)

Las curvas de transitorios se usan para obtener información sobre el tipo de mecanismo de nucleación y crecimiento de las láminas de hierro sobre un sustrato de Al. Los datos de corriente vs. tiempo (CTTs) se ajustan considerando posibles contribuciones de distintas curvas, las cuales en primera instancia se denotan como M_i y que representan a algún proceso de nucleación y crecimiento que se desarrolló completamente durante la electrodeposición. En algunos casos se ajustan curvas que no representan a ningún modelo, pero se las considera por completitud en el ajuste; en este caso se las denota por Z o Z' . Luego, a aquéllas que representan procesos de nucleación y crecimiento se las normaliza y a cada una se la compara con los diferentes modelos propuestos en el Capítulo 2 a fin de determinar con cuál se corresponden. Como ya se describió en la Sección 2.2, sólo en los primeros segundos de las curvas CTTs tienen validez los modelos propuestos. Sin embargo, se presentan las curvas hasta tiempos de 500 segundos.

Para realizar los análisis se seleccionaron cuatro muestras, dos de cada tipo de sustrato (EQ y AN) y con potenciales de electrodeposición distintos. Los resultados se muestran en las siguientes subsecciones.

CTTs para Sustratos Lisos EQ

- CTTs EQ-2, 0

Para la muestra EQ-2, 0, se muestra en la Figura (5.9 (a)) el ajuste de la CTT medida y la contribución de distintas curvas de densidad de corriente, correspondientes a los diferentes modelos propuestos. Se encuentra que la densidad de corriente total está conformada por diferentes procesos de nucleación y crecimiento:

$$J(t) = J_{3DI-(Vd)}(t) + J_{3DP-(Vd)}(t) + J_{3DI-(Li)}(t), \quad (5.1)$$

donde cada J_k se corresponde con alguno de los modelos anteriormente descriptos. En la Figura (5.9 (a)) se muestra la curva de densidad de corriente obtenida durante el proceso de ED, y el ajuste a estos datos. En la Figura (5.9 (b)) se presentan las curvas adimensionales M_i ($i = 1, 2, \dots$) y las curvas correspondientes a los distintos mecanismos de nucleación y crecimiento cristalino.

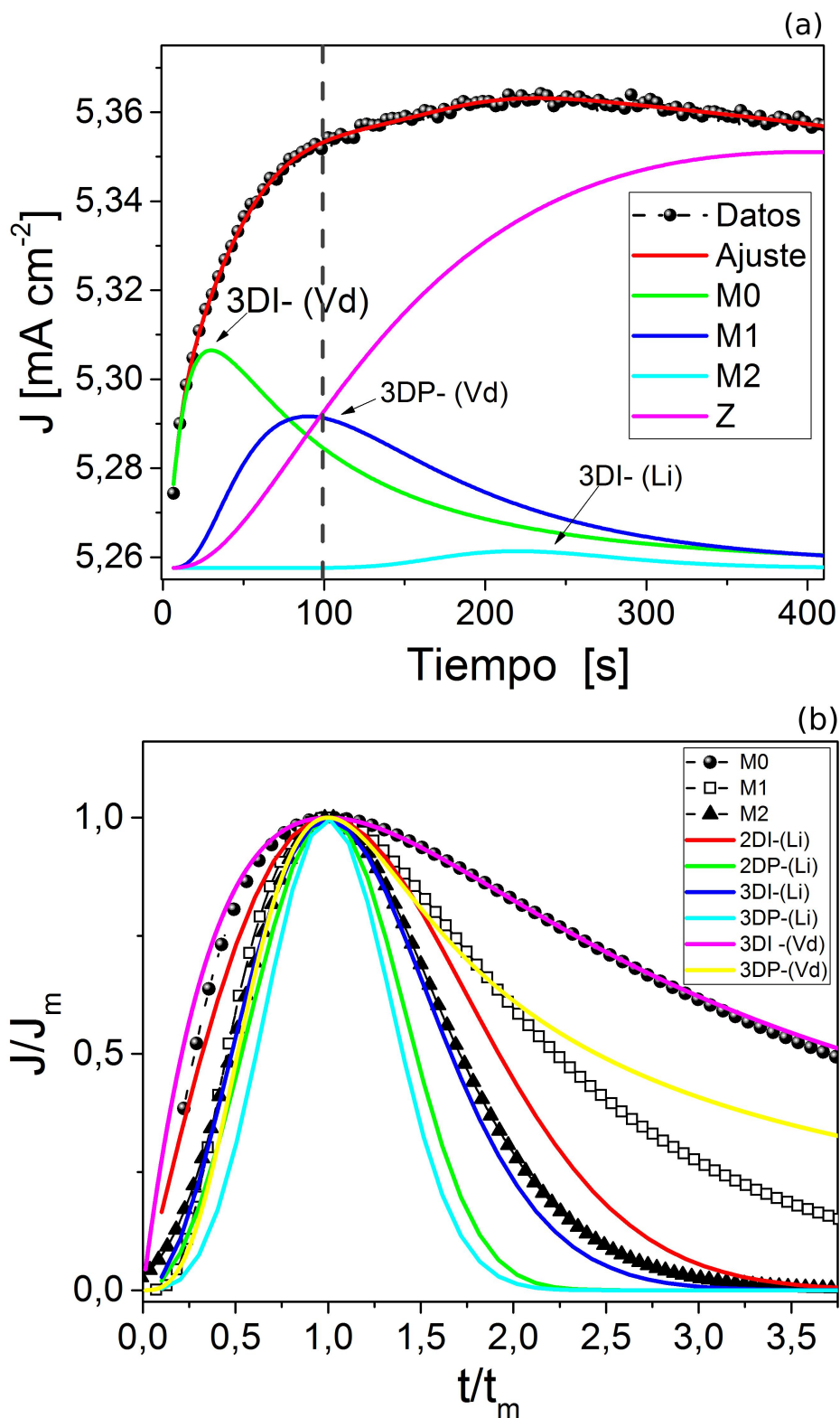


Figura 5.9: (a) Contribuciones de los modelos encontrados a la CTT obtenida durante el proceso de ED de Fe para la muestra EQ-2, 0. (b) Curvas adimensionales J/J_m vs. t/t_m usadas para comparar el comportamiento de cada contribución con los modelos teóricos.

En la Figura (5.9 (b)) se observa que el primer máximo, (la curva M0) se corresponde al modelo de nucleación tipo instantáneo 3DI-(Vd), a partir del cual es posible

encontrar algunos parámetros como: el coeficiente de difusión D_0 [mA cm^{-2}] utilizando la Ec.(2.2), y la densidad de núcleos instantáneos N_0 [cm^{-2}] de la Ec. (2.3). En cuanto al siguiente máximo (correspondiente a la curva M1), se encuentra que éste se ajusta al modelo 3DP-(Vd), de Scharifker y Hill de régimen tipo progresivo, a partir del cual es posible hallar valores para los siguientes parámetros: el coeficiente de difusión por medio de la Ec. (2.6), la velocidad de nucleación AN_∞ [$\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$] a partir de la Ec. (2.7), y la densidad de saturación de núcleos N_S [cm^{-2}] a través de la Ec. (2.8). Para la última curva (M2), se observa que el sistema presenta un mecanismo de nucleación y crecimiento siguiendo el modelo de Armstrong, Fleischmann y Thirsk (3DI-(Li)), a partir del cual se hallan los parámetros: N_0k_1 [$\text{mol}^2 \text{cm}^{-6} \text{s}^{-2}$] utilizando la Ec. (2.11), y k_2 [$\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$] la constante de crecimiento de núcleos vertical por medio de la Ec. (2.10). Además, puede verse en la Figura (5.9 (a)) una curva que se designa como Z , la cual corresponde a un proceso que no ha finalizado, es decir esta curva no ha alcanzado el valor máximo, por lo tanto no es posible compararla con ninguno de los modelos propuestos.

Modelo	Parámetros	M0	M1	M2
	j_m [mA cm^{-2}]	5,31	5,29	5,26
	t_m [s]	30	90	220
3DI-(Vd)	k	0,28		
	D_0 [$\times 10^{-7} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]	7,4		
	N_0 [$\times 10^4 \text{cm}^{-2}$]	6,6		
3DP-(Vd)	k'		0,37	
	D_0 [$\times 10^{-6} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]		1,4	
	AN_∞ [$\times 10^2 \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$]		3,6	
	N_S [$\times 10^4 \text{cm}^{-2}$]		1,8	
3DP-(Li)	N_0k_1 [$\times 10^{-8} \text{mol}^2 \text{cm}^{-6} \text{s}^{-2}$]			9,1
	k_2 [$\times 10^{-7} \text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$]			1,1

Tabla 5.15: Parámetros generales de los modelos encontrados para la CTT de la muestra EQ-2,0.

- CTTs EQ-3, 0

En la Figura (5.10 (a)) se muestra el ajuste de los datos obtenidos para la curva de la muestra EQ-3, 0, a través del aporte de las curvas correspondientes a los diferentes modelos propuestos. En este caso, la densidad de corriente total es la sumatoria de las siguientes contribuciones:

$$J(t) = J_{2DI-(Li)/3DP-(Vd)}(t) + J_{3DI-(Li)/2DI-(Vd)}(t) + J_{3DI-(Li)}(t) + J_{3DP-(Li)}(t). \quad (5.2)$$

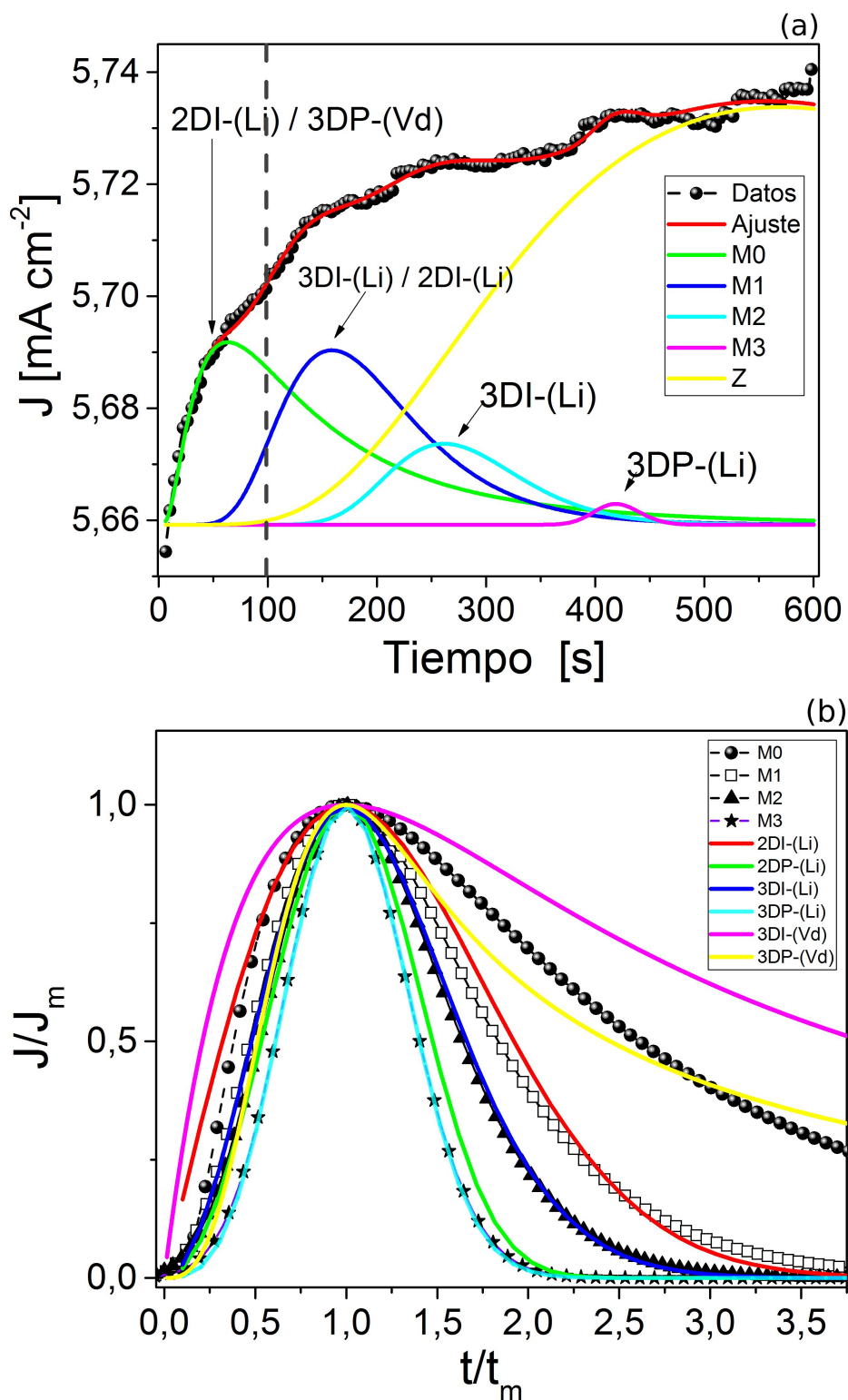


Figura 5.10: (a) Contribuciones de los modelos encontrados a la CTT obtenida durante el proceso de ED de Fe para la muestra EQ-3, 0. (b) Curvas adimensionales J/J_m vs. t/t_m usadas para comparar el comportamiento de cada contribución con los modelos teóricos.

Es posible observar en la Figura (5.10 (b)), que la primera curva M0 se ajusta a dos modelos. Si se denomina “primera etapa” al inicio de la curva hasta el punto donde alcanza el valor de J_m , y luego desde éste y hasta finalizar se define como “segunda etapa”. Se encuentra que la primera etapa de la curva M0 se corresponde al modelo (2DI-(Li)) propuesto por Bewick, Fleischmann y Thirsk, del cual se hallan los siguientes parámetros: $N_0 k_g^2$ [$\text{mol}^2 \text{cm}^{-6} \text{s}^{-2}$] a partir de la Ec. (2.17) y la altura h [cm] se encuentra por medio de la Ec. (2.18). La segunda etapa coincide con la aproximación al modelo de régimen progresivo 3DP-(Vd), de donde también es posible estimar ciertos parámetros descritos en párrafos anteriores. En cuanto a la curva M1, el mecanismo de la primera etapa está regido por el modelo 3DI-(Li), cuyos parámetros se encuentran utilizando las ecuaciones pertinentes; y la segunda etapa es aproximada a través de un mecanismo 2DI-(Li) con sus respectivos parámetros.

En cuanto a la curva M2, ésta coincide con el modelo 3DI-(Li) y la curva M3 se representa por medio del modelo 3DP-(Li), de donde se encuentran los parámetros: $N_0 A k_1^2$ [$\text{cm}^6 \text{s}^3 \text{mol}^{-2}$] de la Ec. (2.14) y k_2 [$\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$] por medio de la Ec. (2.13).

Los parámetros calculados para los correspondientes modelos se muestran en la Tabla (5.16). En la Figura(5.10 (a)) se muestra una curva que se designó como Z , la cual representa un proceso que no ha finalizado, es decir esta curva no ha alcanzado el valor máximo, por lo tanto no es posible compararla con ninguno de los modelos propuestos.

Modelo	Parámetros	M0	M1	M2	M3
	j_m [mA cm ⁻²]	5,69	5,69	5,67	5,66
	t_m s	63	158	261	419
2DI-(Li)	$N_0 k_g^2$ [$\times 10^{-7}$ mol ² cm ⁻⁶ s ⁻²]	1,7			
	h [$\times 10^{-5}$ cm]	2,2			
3DP-(Vd)	k'	0,37			
	D_0 [$\times 10^{-6}$ cm ² s ⁻¹]	1,1			
	AN_∞ [$\times 10^2$ s ⁻¹ cm ⁻²]	8,8			
	N_S [$\times 10^4$ cm ⁻²]	3,2			
3DI-(Li)	$N_0 k_1$ [$\times 10^{-7}$ mol ² cm ⁻⁶ s ⁻²]		1,7		
	k_2 [$\times 10^{-7}$ mol s ⁻¹ cm ⁻²]		1,2		
2DI-(Li)	$N_0 k_g^2$ [$\times 10^{-7}$ mol ² cm ⁻⁶ s ⁻²]		1,7		
	h [$\times 10^{-5}$ cm]		5,5		
3DI-(Li)	$N_0 k_1$ [$\times 10^{-8}$ mol ² cm ⁻⁶ s ⁻²]			6,4	
	k_2 [$\times 10^{-7}$ mol s ⁻¹ cm ⁻²]			1,2	
3DP-(Li)	$N_0 A k_1^2$ [$\times 10^{-10}$ cm ⁶ s ³ mol ⁻²]				1,2
	k_2 [$\times 10^{-8}$ mol s ⁻¹ cm ⁻²]				5,9

Tabla 5.16: Parámetros generales de los modelos encontrados para la CTT de la muestra EQ-3, 0.

CTTs para Sustratos Rugosos AN

- CTTs AN-1, 5

En la Figura (5.11 (a)) se muestra el CTT correspondiente a AN-1, 5. Esta curva se compone de diferentes contribuciones, cada una de las cuales se ajusta por distintos modelos de nucleación y crecimiento, dando lugar a que la densidad de corriente total esté conformada por los siguientes términos:

$$J(t) = J_{ads}(t) + J_{3DP-(Vd)}(t) + J_{2DP-(Li)/3DP-(Vd)}(t). \quad (5.3)$$

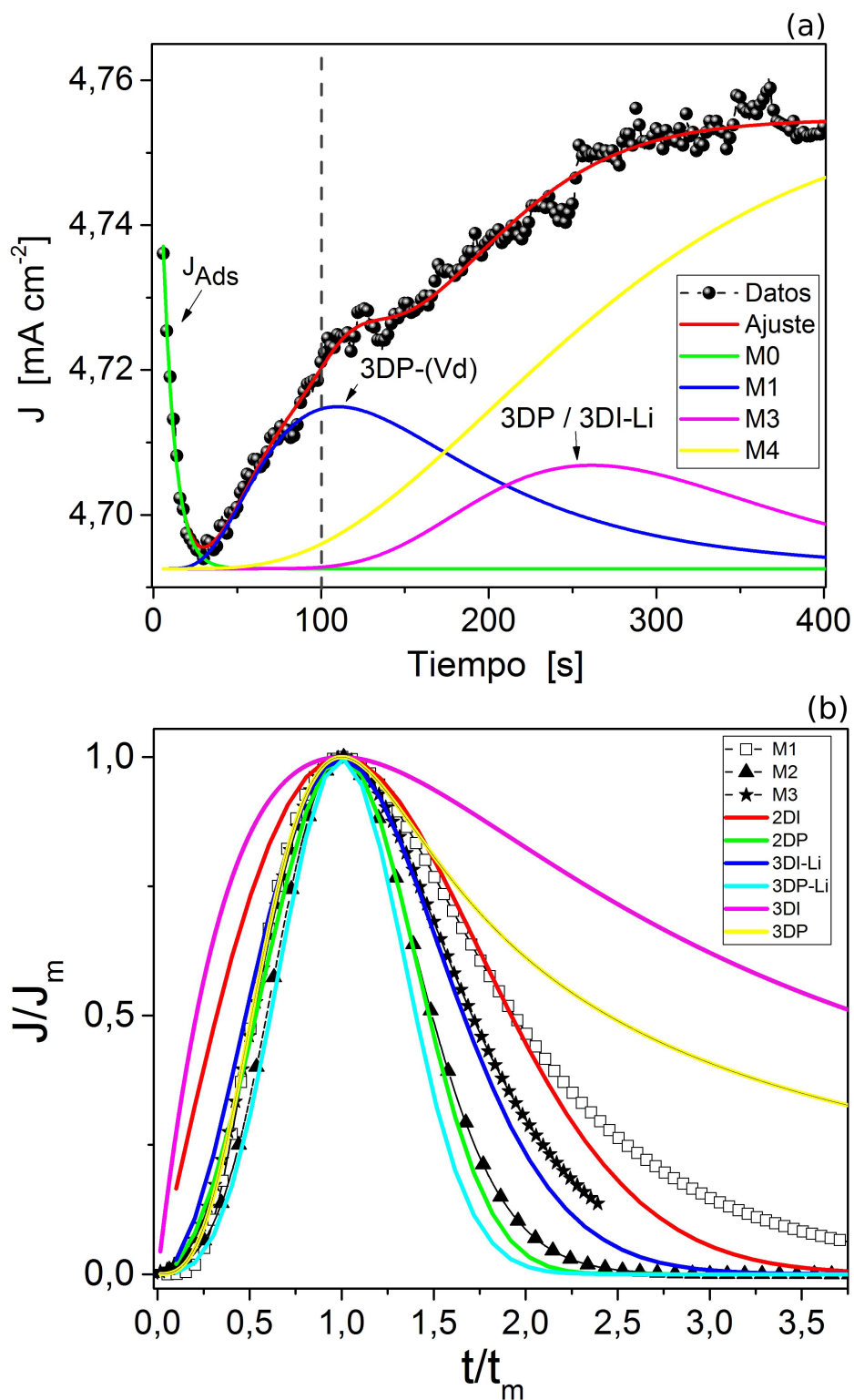


Figura 5.11: (a) Contribuciones de los modelos encontrados a la CTT obtenida durante el proceso de ED de Fe para la muestra EQ-1, 5. (b) Curvas adimensionales J/J_m vs. t/t_m usadas para comparar el comportamiento de cada contribución con los modelos teóricos.

Al igual que en los casos descritos anteriormente, es posible ajustar los datos medidos por medio de una sumatoria de distintas contribuciones de los modelos propuestos. Para esta muestra se presentan en la Figura (5.11 (b)) el solapamiento de la curvas del ajuste (curva máxima) con los modelos teóricos. Se encuentra que la curva M0 se corresponde con una etapa de adsorción, para la cual es posible hallar tres parámetros relevantes: constante de adsorción k_{ads} [mA cm^{-2}], una constante de desadsorción k_{des} [s^{-1}] cuyos valores se obtienen del ajuste con una función *Langmuir*, Ec. (2.24) y Q_{Ad} [mC cm^{-2}] a partir de la Ec. (2.25). En el caso de la curva M1, se observa que ésta se corresponde con un mecanismo 3DP-(Vd), a partir del cual es posible obtener ciertos parámetros, que se listan en la Tabla (5.17). La curva M2 se aproxima por dos partes, la primera etapa coincide con el modelo 2DP-(Li) para el cual se encuentran parámetros como: $AN_0k_g^2$ [$\text{g}^2 \text{cm}^{-6} \text{s}^{-3}$] de la Ec. (2.22) y la altura h [cm] por medio de la Ec. (2.23). Para la segunda etapa, los datos obtenidos se ajustan por un modelo 3DP-(Li) con los parámetros pertinentes (ver Tabla (5.17)).

Modelo	Parámetros	M0	M1	M2
	j_m [mA cm^{-2}]		4,71	4,70
	t_m [s]		133	291
J_{Ads}	k_{ads} [mA cm^{-2}]	4,8		
	k_{des} [s^{-1}]	0,1		
	Q_{Ad} [mC cm^{-2}]	33,6		
3DP-(Vd)	k'		0,37	
	D_0 [$\times 10^{-6} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]		1,6	
	AN_∞ [$\times 10^2 \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$]		1,4	
	N_S [$\times 10^4 \text{cm}^{-2}$]		1,1	
2DI-(Li)	$N_0Ak_g^2$ [$\times 10^{-5} \text{g}^2 \text{cm}^{-6} \text{s}^{-3}$]			5,0
	h [$\times 10^{-5} \text{cm}$]			4,9
3DI-(Li)	N_0k_1 [$\times 10^{-8} \text{mol}^2 \text{cm}^{-6} \text{s}^{-2}$]			5,2
	k_2 [$\times 10^{-8} \text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$]			9,7

Tabla 5.17: Parámetros generales de los modelos encontrados para la CTT de la muestra AN-1, 5.

- CTTs AN-2, 5

Para el caso de la muestra AN-2, 5, sólo es posible encontrar la contribución a la densidad de corriente proveniente del mecanismo asociado al primer máximo (curva M0), es decir:

$$J(t) = J_{3DP-(Vd)}. \quad (5.4)$$

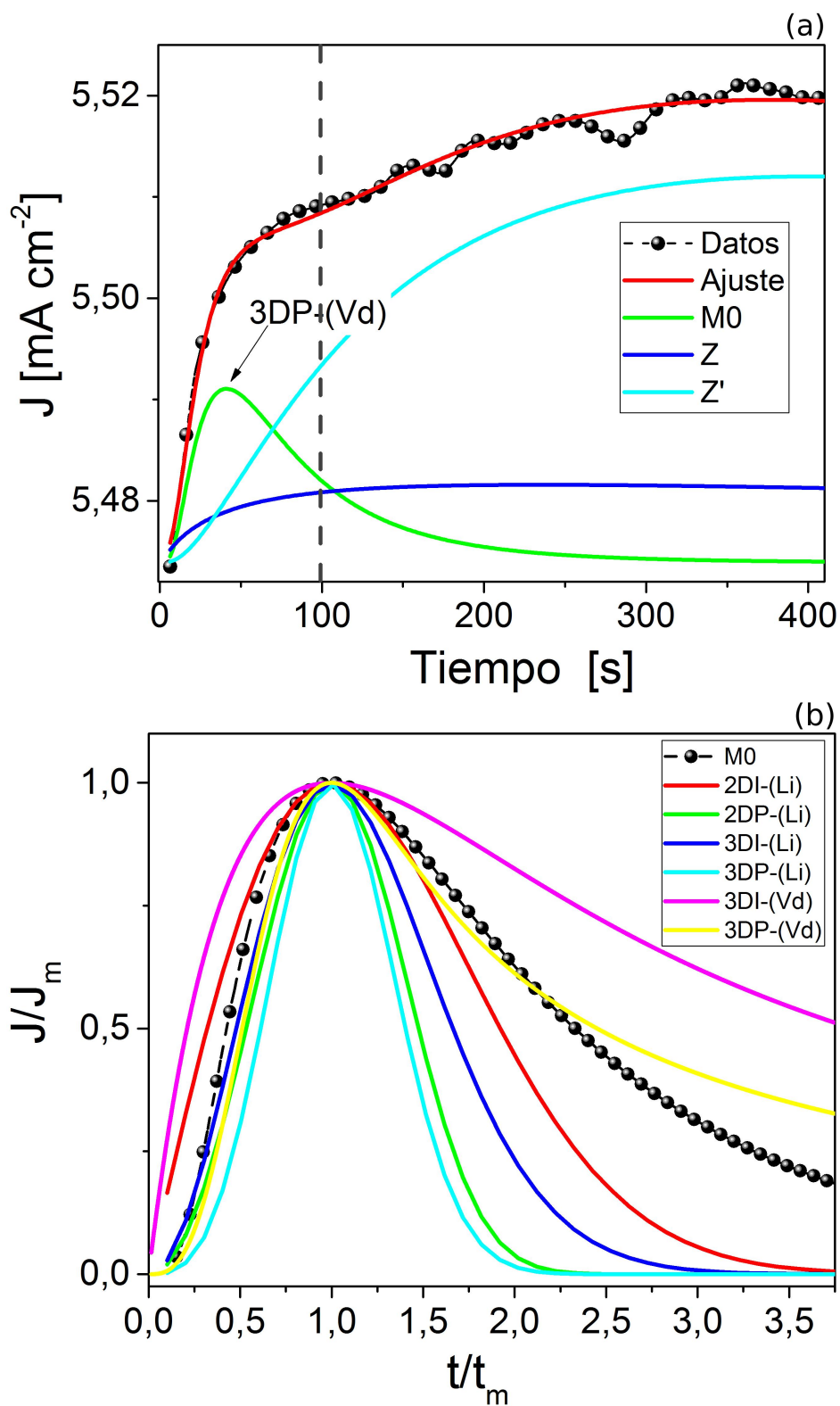


Figura 5.12: (a) Contribuciones de los modelos encontrados a la CTT obtenida durante el proceso de ED de Fe para la muestra EQ-2, 5. (b) Curvas adimensionales J/J_m vs. t/t_m usadas para comparar el comportamiento de cada contribución con los modelos teóricos.

Como puede verse en las Figuras anteriores, la curva del ajuste $M0$ se aproxima al modelo tipo 3DP-(Vd) a partir del cual es posible estimar los valores de algunos parámetros característicos descriptos en la Tabla (5.18).

Modelo	Parámetros	$M0$
	j_m [mA cm ⁻²]	5,49
	t_m [s]	41
3DP-(Vd)	k'	0,37
	D_0 [$\times 10^{-7}$ cm ⁻² s ⁻¹]	7,0
	AN_∞ [$\times 10^3$ s ⁻¹ cm ⁻²]	3,4
	N_s [$\times 10^3$ cm ⁻²]	8,1

Tabla 5.18: Parámetros generales de los modelos encontrados para la CTT de la muestra AN-2, 5

En la Tabla (5.19), se comparan los parámetros del modelo común 3DP-(Vd) en las muestra analizadas (EQ-2, 0; EQ-3, 0; AN-1, 5 y AN-2, 5).

Muestras		Muestras	
EQ-2, 0	EQ-3, 0	AN-1, 5	AN-2, 5
$t_{ED} = 3000s$	$t_{ED} = 3000s$	$t_{ED} = 1500s$	$t_{ED} = 1500s$
Espesor		Espesor	
$(18 \pm 1)\mu m$	$(83 \pm 4)\mu m$	$(73 \pm 4)\mu m$	$(12 \pm 2)\mu m$
Parámetros		Parámetros	
D_0	\approx	D_0	D_0
AN_∞	$<$	AN_∞	AN_∞
N_s	$<$	N_s	N_s

Tabla 5.19: Comparación de los coeficientes del modelo 3DP-(Vd), común a todas las muestras estudiadas: EQ-2, 0; EQ-3, 0; AN-1, 5 y AN-2, 5.

Discusión

A partir de los ajustes efectuados por medio de la contribución de diferentes curvas, se observa que cuando el proceso de electrodeposición se realiza sobre un sustrato sustrato liso (EQ), se desarrollan diferentes mecanismos de nucleación y crecimiento. Para este tipo de sustrato se estudian dos muestras, se encuentra que las primeras curvas (M1 en la Figura (5.9 (a)) y M0 en la Figura (5.10 (a)) se corresponden al mecanismo de nucleación y crecimiento 3DP-(Vd). Luego, a partir de

los valores de los parámetros correspondientes a este modelo, para las respectivas curvas de cada película (Tabla (5.15), muestra EQ-2, 0 y Tabla (5.16) para EQ-3, 0), se observa que el coeficiente de difusión es muy similar en ambos casos, de lo que puede deducirse que el potencial de ED no representa una influencia significativa para valor del coeficiente de difusión en mecanismos 3DP-(Vd), cuando se electrodeposita sobre un sustrato liso. En lo que respecta al parámetro AN_{∞} (velocidad de nucleación), se observa que el mismo es mayor en la lámina donde se utiliza un potencial de ED mayor (en módulo), respecto de la lámina que se obtiene usando un potencial de ED menor. Para esta última, el valor de velocidad de nucleación representa un 40 % de la velocidad de nucleación encontrada para un potencial de ED mayor. Por este motivo se puede suponer que el potencial de ED influye en la magnitud de la velocidad de nucleación, entendiéndose que la misma alcanza valores mayores para potenciales de electrodeposición grandes.

En referencia al parámetro N_s , la densidad de saturación del número de sitios, se observa que el mismo es mayor para el caso de la muestra que se sintetiza utilizando un potencial de ED mayor. Así, puede concluirse que el potencial de ED influye en la magnitud que alcanza la densidad de saturación del número de sitios. La comparaciones de los parámetros del modelo 3DP-(Vd) cuando se emplea un sustrato liso se resumen en la Tabla (5.19) (a la izquierda)

En el caso en el que se efectúa la electrodeposición sobre un sustrato rugoso, se observa de las Figuras (5.11 (a)) y (5.12 (a)) que para ambos casos la principal contribución a la densidad de corriente proviene del mecanismo 3DP-(Vd). A partir de esta observación es posible comparar los parámetros calculados con este modelo para dos valores diferentes de potenciales de ED sobre este tipo de sustrato, por medio de los datos presentados en la Tabla (5.17) para la muestra AN-1, 5, y Tabla (5.18) para la muestra AN-2, 5. A partir de esta información se encuentra que el coeficiente de difusión es mayor para la lámina que se realiza empleando un potencial de ED menor. Es posible entender para este caso que el potencial de ED afecta la cantidad de iones que fluyen durante el proceso de ED. Además se observa una notable diferencia en cuanto a la velocidad de nucleación, siendo ampliamente superior para el caso de un potencial de ED más grande que cuando se utiliza un potencial de ED menor (muestra AN-1, 5). En el caso de comparar las velocidades de nucleación obtenidas para el tipo de sustrato AN, se encuentra que la muestra AN-1, 5 tiene una magnitud de velocidad menor que el 5 % de la velocidad hallada en la muestra AN-2, 5. A partir de esto, se entiende que el potencial de ED afecta notablemente las magnitudes de las velocidades de nucleación.

También se observa que los valores de densidad de saturación del número de sitios N_S , presentan una importante diferencia en cuanto a las magnitudes halladas, siendo superior para la lámina que se sintetiza usando un potencial de ED menor (AN-1, 5), mientras que para la otra muestra la magnitud de N_S es aproximadamente un 74 % de la correspondiente a la muestra AN-1, 5. Por esto, puede inferirse que el potencial de ED influye en los valores de densidad de número de sitios, logrando magnitudes mayores para potenciales de ED menores. La comparaciones de los parámetros del modelo 3DP-(Vd) cuando se sintetiza sobre sustrato rugoso se resumen en la Tabla (5.19) (a la derecha).

Existe una notable diferencia de espesores para las muestras sintetizadas sobre un mismo sustrato, en un mismo tiempo de ED, y diferente potencial (Tabla ((5.19), derecha para sustrato liso e izquierda para sustrato rugoso), lo cual podría deberse a que densidad de saturación del número de sitios es muy sensible al potencial de ED.

En referencia a los dos tipos de sustratos empleados, es posible apreciar que en ambos uno de los primeros mecanismos que se identifica es el 3DP-(Vd). En el caso de los potenciales de ED menores en cada tipo de sustrato, se encuentra que los valores obtenidos para D_0 son similares para ambos. En consecuencia se supone que en el rango de potencial estudiado para estas muestras, el potencial de electrodeposición no influye directamente en el coeficiente de difusión. En lo que respecta a la velocidad de nucleación, se obtiene que ésta es superior para el tipo de sustrato liso, en tanto la velocidad que se obtiene para el sustrato rugoso es aproximadamente un 40 % de la hallada para la muestra EQ-2, 0. Con respecto a la densidad de saturación de números de sitios, se observa que el valor encontrado para el sustrato EQ es mayor que el de un sustrato AN.

Cuando se comparan los dos tipos de sustratos estudiados, pero para el caso particular en el cual se utilizan magnitudes de potenciales grandes para efectuar el proceso de ED, es posible notar que dos de los parámetros AN_∞ y N_S que se obtienen del modelo 3DP-(Vd), presentan magnitudes ampliamente superiores cuando el proceso de ED se efectúa sobre un sustrato rugoso, que cuando se utiliza un sustrato liso. Por otra parte, el coeficiente de difusión D_0 , es inferior en la muestra con sustrato rugoso. En este caso no es posible atribuir las diferencias halladas exclusivamente a un efecto causado por el potencial, debido que para la muestra donde se emplea un sustrato liso, el potencial de ED es ligeramente superior al de la muestra de sustrato rugoso. Además, en el caso del sustrato liso, se desarrolla otro proceso simultáneamente (2DI-(Li)), y posiblemente éste utilice una parte de la energía dis-

ponible, es decir que comparten la energía entre ambos procesos. En cambio, en el caso del sustrato rugoso, se encuentra que el mecanismo 3DP-(Vd), es el principal responsable del proceso de nucleación y crecimiento durante la electrodeposición.

Conclusiones Parciales

Para las muestras sintetizadas sobre sustratos lisos, (Figuras 5.9 (a) y 5.10 (a)) se desarrollan varios mecanismos de nucleación y crecimiento cristalino, mientras que para el tipo de sustrato rugoso se aprecia un único proceso de nucleación y crecimiento definido 3DP-(Vd), lo cual puede observarse en las Figuras (5.11 (a)) y (5.12 (a)). En función de estos resultados se entiende que el tipo de sustrato utilizado para efectuar electrodeposición de Fe influye en la cantidad de mecanismos de nucleación y crecimiento presentes.

También se encuentra que las muestras estudiadas presentan un mecanismo común durante los primeros segundos de la electrodeposición, el 3DP-(Vd), para el que se determinan los parámetros para las distintas muestras analizadas. En lo que respecta a las comparaciones efectuadas sobre el mismo tipo de sustrato, pero con diferentes potenciales de ED en el mecanismo 3DP-(Vd), se halla en general la siguiente tendencia: las magnitudes de los coeficientes de difusión son aproximadamente superiores cuando se efectúa la electrodeposición con potenciales más negativos; AN_{∞} presenta valores superiores para aquellas muestras en las que se utiliza un potencial de electrodeposición más grande (en módulo). Para el parámetro N_S se aprecia en la Tabla (5.19) que el mismo es superior cuando se emplea un potencial de ED mayor (en módulo) para sustrato liso, mientras que cuando se emplea un sustrato rugoso esta tendencia se invierte. A partir de esta observación es posible explicar la diferencia de los espesores de las muestras sintetizadas sobre el mismo tipo de sustrato y durante el mismo tiempo de ED, atribuyéndola a la diferencia en el valor de densidad de saturación del número de sitios en el mecanismo 3DP-(Vd), que es el responsable de la primera etapa de nucleación y crecimiento. Es decir, las muestras de espesor mayor se corresponden a las láminas que tienen una densidad de saturación de número de sitios mayor.

Por otra parte, se comparan los parámetros del mecanismo 3DP-(Vd) encontrados para muestras sintetizadas sobre distintos sustratos (EQ y AN) y a potenciales de ED similares, es decir, por un lado las muestras EQ y AN con potenciales de electrodeposición bajos, y por el otro las muestras EQ y AN con potenciales de electrodeposición altos. A partir de esta comparación no fue posible determinar una tendencia entre los parámetros estudiados. Sin embargo, se supone que si el sustrato no tuviera una influencia en los parámetros estudiados (aunque las muestras tienen diferentes potenciales de ED) se debería obtener la misma tendencia que se observa para los coeficientes, tanto en el caso en que se tienen dos muestras con sustrato EQ y diferente potencial, como cuando se tienen dos muestras con el mismo sustrato AN y distinto potencial, pero esta tendencia no se aprecia si se observan las muestras sintetizadas sobre diferentes sustratos y a potenciales similares.

En conclusión, tanto el sustrato como el potencial de electrodeposición influyen en la cantidad de mecanismos de nucleación y crecimiento de las láminas. En el caso particular de los mecanismos 3DP-(Vd) los valores de los parámetros encontrados también se ven afectados por el tipo sustrato.

Difractogramas de rayos X (DRX)

En esta sección se estudian los diagramas de rayos X analizados para la identificación de fases presentes y la estimación del tamaño medio de partícula de las muestras estudiadas. Los espectros de difracción se miden en un difractómetro perteneciente al LAMARX-UNC, Philips PW 1800/10 con geometría $\theta/2\theta$, empleando tubo de Cu ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), con monocromador de grafito y fuente operada a 40kV y 30mA. La dirección de incidencia es perpendicular al plano de las muestras y se emplea un porta muestra de silicio orientado. Las mediciones se realizan en modo continuo, en un rango de $(30 - 68)^\circ$ (medido en $2\theta [^\circ]$), con paso de $0,02^\circ$ y tiempo por paso de 2,5 s. Los difractogramas obtenidos están normalizados al pico de mayor intensidad y se muestran en la Figura (5.14). El indexado de las líneas de difracción se efectúa con el programa HighScore Plus. En las muestras EQ-2, 0; EQ-2, 5 y EQ-3, 0, se observa ruido posiblemente debido a que para estas mediciones se utilizó una cantidad menor de material que para el resto de las muestras. En el caso de las láminas EQ-1, 0, AN-1, 5 y AN-2, 0, éstas no se separaron del sustrato de Al, por lo cual en sus difractogramas es posible apreciar las líneas de difracción correspondientes al Al (sustrato) y Fe (películas), superpuestas en $\approx 44^\circ$ y 65° . Sin embargo, es posible resolver los picos superpuestos en dos contribuciones, una correspondiente al Al y otra al Fe. Este análisis se muestra en la Figura (5.13) para la lámina AN-1, 5, (representativa de las demás), donde se observa el pico medido y las contribuciones lorentzianas en que se resuelve.

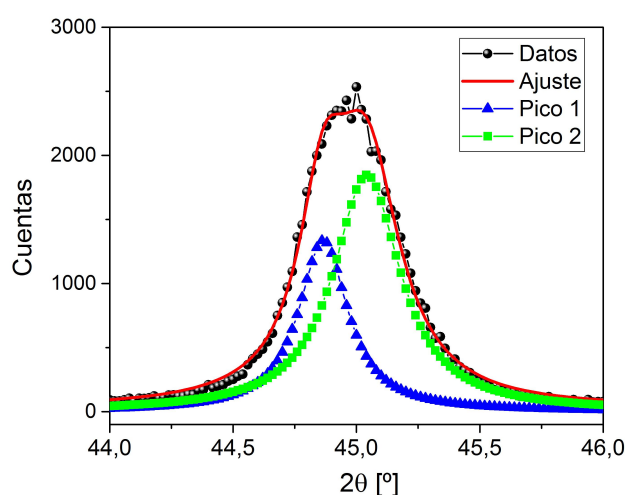


Figura 5.13: Ajuste con dos funciones lorentzianas del pico medido en $\approx 44^\circ [2\theta]$ para la muestra AN-1, 5, representativa de las láminas que se midieron adheridas al sustrato de Al. Los triángulos azules corresponden a la reflexión (002) del Al y los cuadrados verdes a la del Fe.

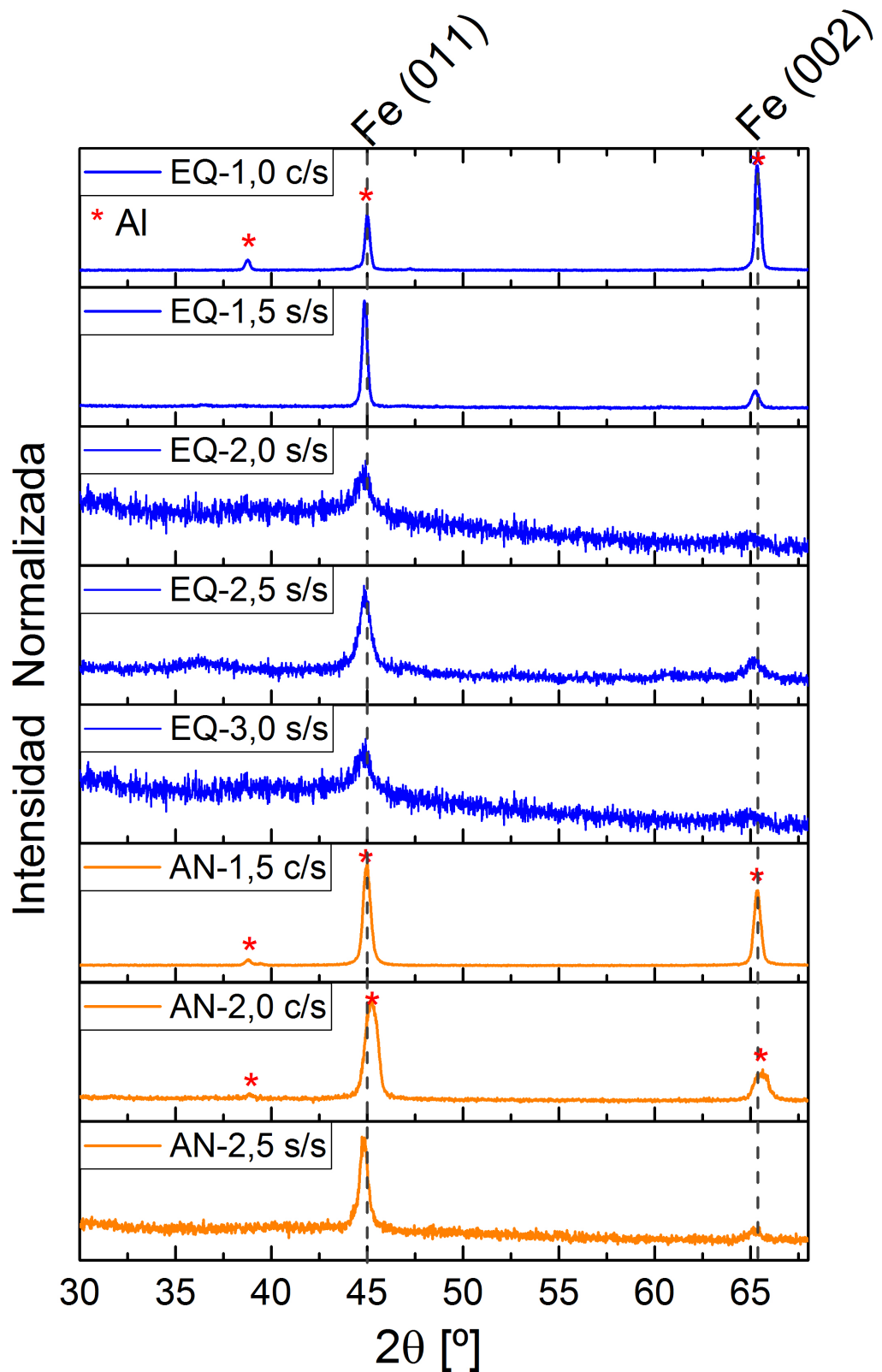


Figura 5.14: Difractogramas obtenidos para las diferentes muestras. “c/s” y “s/s” se refieren a mediciones realizadas en láminas con sustrato y sin sustrato, respectivamente. Se identifican las líneas de difracción correspondientes al Al y al Fe-bcc.

Para todas las muestras se determina el tamaño de cristal por medio de la fórmula de Scherrer (Ec.(3.3)), utilizando el ángulo de $\approx 44^\circ$, donde el ancho instrumental es $0,1^\circ$. Además, se calcula el parámetro de red por medio de la Ec. (3.1) para cada muestra, encontrando que en todos los casos éste concuerda con el valor tabulado para esta fase ($2,86 \text{ \AA}$ [8], ver Tabla (5.20)). También se calcula el coeficiente de textura, utilizando la Ec. (3.2). Los resultados se listan en la Tabla (5.20).

Muestra	$(d_{Sch} \pm 5) [\text{nm}]$	$(d \pm 0,01) \text{ \AA}$	(011)	(002)
			Textura	Textura
EQ-1,0	110	2,85	0,08	1,92
EQ-1,5	50	2,86	0,90	1,10
EQ-2,0	10	2,86	0,83	1,17
EQ-2,5	15	2,86	0,75	1,25
EQ-3,0	10	2,86	0,80	1,20
AN-1,5	40	2,85	0,30	1,70
AN-2,0	30	2,83	0,52	1,48
AN-2,5	20	2,86	1,00	1,00

Tabla 5.20: Valores encontrados para el tamaño de cristal (d_{Sch}), parámetro de red y coeficiente de textura en cada plano.

Los valores de tamaño de Scherrer se correlacionaron con el potencial de electro-deposición, como se muestra en la Figura(5.15), donde se discriminó en azul a las muestras EQ y en naranja aquellas con sustrato AN.

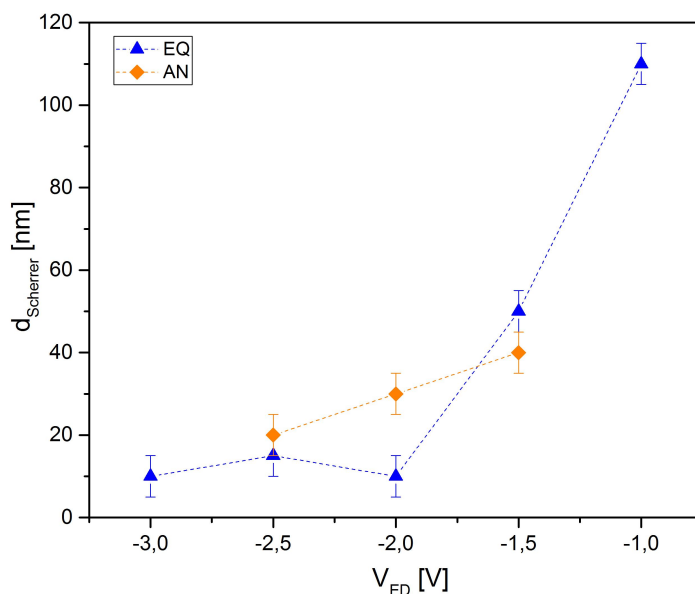


Figura 5.15: Tamaño de cristal (Scherrer) vs. potenciales de ED. Los símbolos en azul corresponden a las muestras sintetizadas sobre sustratos EQ, y los naranja se refieren a las muestras sintetizadas sobre sustrato AN.

Se observa que existe una dependencia muy marcada entre el tamaño de cristal y el potencial. Sin importar el tipo de sustrato, d_{Sch} aumenta para valores de potenciales bajos (en módulo). Una posible explicación a este efecto es que a mayores potenciales la liberación de hidrógeno durante la electrodeposición es mayor, impidiendo el crecimiento cristalino.

Discusión

La técnica de DRX permite detectar la presencia de Fe con estructura bcc en todas las muestras estudiadas, con un parámetro de red que concuerda con el valor de tablas (2,86 Å [8]). No se observa la presencia de óxidos de Fe, dentro del límite de detección de esta técnica.

El estudio del coeficiente de textura en los dos planos de difracción estudiados (valores en la Tabla (5.20)), permite concluir que en todas las muestras hay una dirección de crecimiento preferencial correspondiente a $\langle 002 \rangle$, salvo para la muestra AN-2, 5 donde se tiene un crecimiento en *bulk*, es decir, sin textura.

En la Figura (5.15) se observa la existencia de una correlación entre el tamaño de Scherrer y el potencial de ED; conforme el potencial se vuelve más negativo, el tamaño de cristal disminuye. Esto posiblemente es producto del impedimento de crecimiento del cristal debido al desprendimiento masivo de hidrógeno, propio de electrodeposiciones realizadas a potenciales altos.

Conclusiones Parciales

A partir del estudio de los diagramas de difracción de rayos X, donde se indexan los picos correspondientes a los planos de (011) y (002), se encuentra que todas las muestras cristalizan en la estructura bcc de Fe metálico, sin detectar la presencia de óxidos.

Se determina la existencia de una dirección de crecimiento preferencial $\langle 002 \rangle$, para la mayoría de las muestras, salvo en el caso de la lámina AN-2, 5, en la cual se favorece un crecimiento en *bulk*, sin textura.

Del estudio del tamaño de cristal con respecto al potencial de electrodeposición, se concluye que los potenciales menores (en módulo) favorecen un tamaño de cristal mayor, en el rango de potenciales de ED estudiados.

Caracterización Magnética

En esta sección se estudia la respuesta de las láminas de Fe frente a la presencia de un campo magnético aplicado, intentando correlacionar las propiedades magnéticas con el potencial de ED, el espesor de la muestra, y el tamaño de cristal (Scheerrer). Para esto se miden los ciclos de histéresis, a temperatura ambiente, en dos orientaciones relativas entre los ejes longitudinales de las láminas y el campo aplicado. En la configuración paralela (PA) el campo magnético aplicado es paralelo al eje longitudinal del plano de la lámina ($\theta = 0^\circ$), mientras que en la denominada configuración perpendicular (PE), el campo se aplica perpendicularmente al plano longitudinal de la muestra ($\theta = 90^\circ$). En la Figura (5.16) se muestra un esquema de las configuraciones. Para efectuar las mediciones se utiliza un magnetómetro de muestra vibrante, perteneciente al grupo Ciencia de Materiales de FaMAF-UNC, empleando un electroimán que permite alcanzar un campo máximo de 1,5 T.

Las muestras estudiadas poseen diferentes contribuciones al momento magnético total; una de ellas es paramagnética, proveniente la hematita presente en la superficie de las muestras estudiadas. A pesar de no haber detectado este (ni ningún otro) óxido de Fe por DRX, las mediciones magnéticas realizadas sí son sensibles a esta contribución, que resulta en apreciable en los ciclos de histéresis medidos para ambas configuraciones, como se observa en la Figura (5.16). El aporte paramagnético es restado usando una función lineal (Ec.(2.27)). Se encuentra que los valores obtenidos para la susceptibilidad de todas las muestras se corresponden al rango reportado para la hematita ($0,5-35 \times 10^{-3}$) (SI) [23]. Luego de eliminar la componente paramagnética de los ciclos de histéresis, sólo se considera la contribución ferromagnética que proviene de la lámina de hierro. Los ciclos de histéresis resultantes para las distintas películas se muestran en la Figura (5.17).

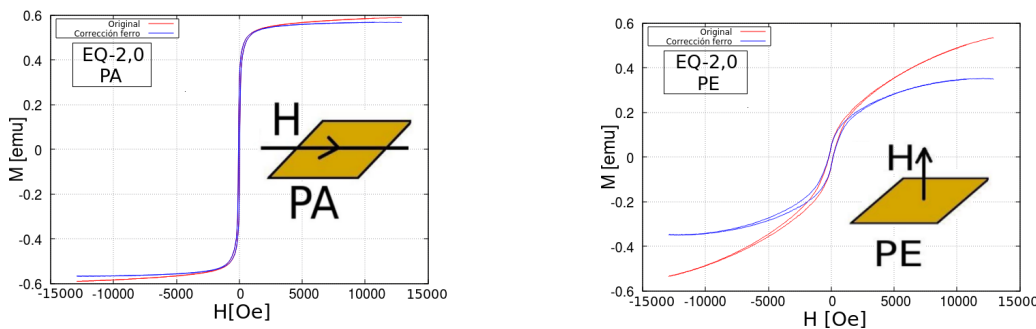


Figura 5.16: Ciclos de histéresis medidos en configuración PA (a la izquierda) y configuración PE (a la derecha) para la muestra EQ-2,0. Para ambas configuraciones se muestra en rojo el ciclo de histéresis medido (original), y en azul el ciclo de magnetización correspondiente al aporte ferromagnético luego de restar la contribución paramagnética.

5.4. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

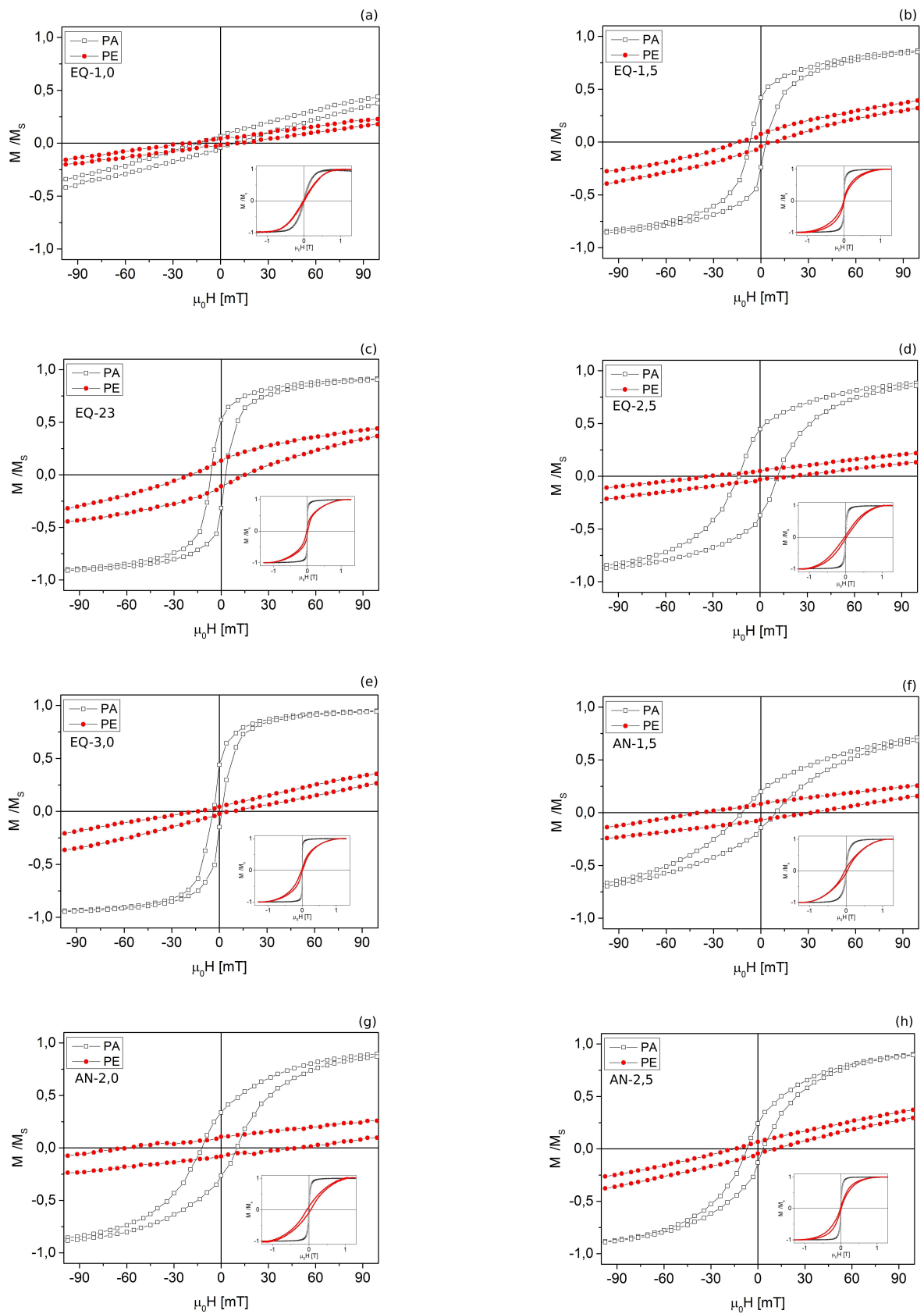


Figura 5.17: Ciclos de histéresis en la configuración PA (cuadrados vacíos) y en la configuración PE (círculos llenos rojos). En el *inset* se muestra el ciclo completo (a) EQ-1, 0. (b) EQ-1, 5. (c) EQ-2, 0. (d) EQ-2, 5. (e) EQ-3, 0. (f) AN-1, 5. (g) AN-2, 0. (h) AN-2, 5.

Se estudia la influencia del espesor de las láminas (valores en Tabla (5.14)) en el campo coercitivo y la magnetización de remanencia reducida. Los resultados se muestran en la Figura (5.18), donde se grafican los resultados en las configuraciones PA y PE para las distintas muestras.

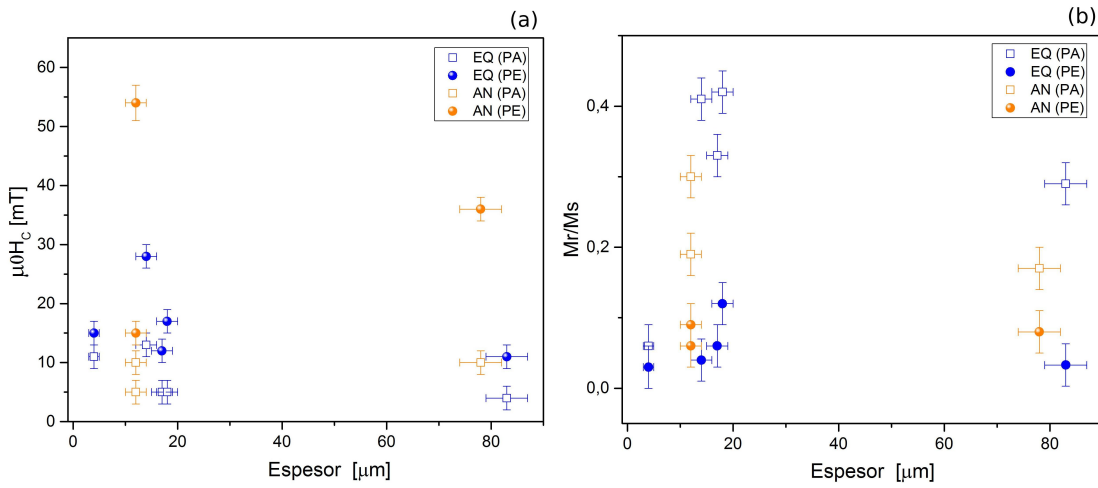


Figura 5.18: (a) Campo coercitivo vs. espesor de las muestras. (b) Magnetización de remanencia reducida vs. espesor de las muestras. En ambas figuras se grafican las configuraciones PA (cuadros vacíos) y PE (círculos llenos). En color azul se designan las muestras sintetizadas utilizando un sustrato EQ, y en naranja aquellas que se depositaron sobre un sustrato AN.

En la Figura (5.19) se muestra la dependencia del campo coercitivo $\mu_0 H_C$ y la magnetización de remanencia reducida M_r/M_s en función del voltaje de ED, V_{ED} , para las configuraciones PA y PE.

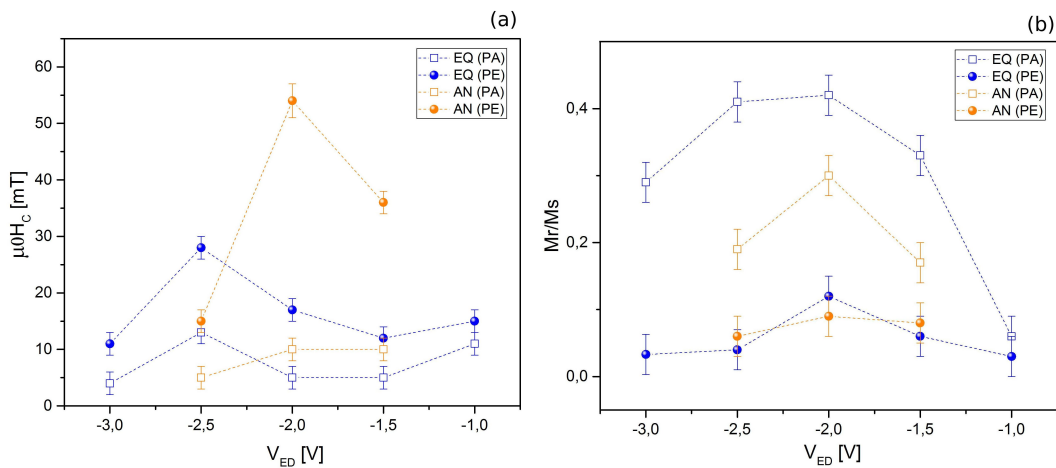


Figura 5.19: (a) Campo coercitivo vs. potencial de ED utilizado. (b) Magnetización de remanencia reducida vs. potencial de ED utilizado. En ambas figuras se grafican las configuraciones PA (cuadros vacíos) y PE (círculos llenos). En color azul se designan las muestras sintetizadas utilizando un sustrato EQ, y en naranja aquellas que se depositaron sobre un sustrato AN.

En la Figura 5.20 se grafica el campo coercitivo (a) y la magnetización de remanencia reducida (b) vs. el tamaño del cristal para las configuraciones PA y PE.

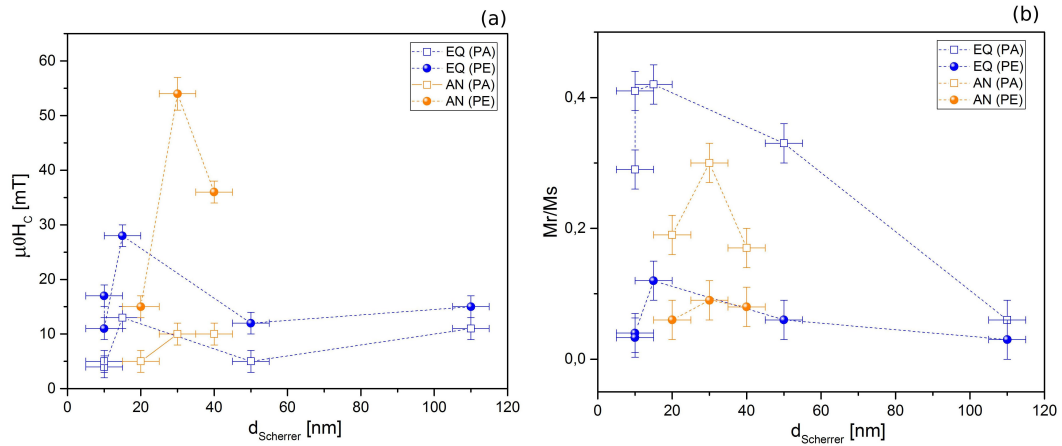


Figura 5.20: (a) Campo coercitivo vs. tamaño de Scherrer. (b) Magnetización de remanencia reducida vs. tamaño del cristal de las muestras. En ambas figuras se grafican las configuraciones PA (cuadrados vacíos) y PE (círculos llenos). En color azul se designan las muestras realizadas utilizando un sustrato EQ, y en naranja aquellas que se depositaron sobre un sustrato AN.

Discusión

A partir de los ciclos de histéresis medidos para las distintas muestras, presentados en la Figura (5.17), se observa que en todos los casos las láminas presentan una dirección de fácil magnetización contenida en el plano de la lámina y una dirección difícil según el eje perpendicular de la misma. Se propone que en el plano de la lámina predomina la anisotropía de forma, por lo cual es energéticamente más conveniente alinear los momentos magnéticos a lo largo de esta dirección, lo cual reduce las interacciones magnetostáticas.

En lo que respecta a los datos graficados en la Figura (5.18 (a)), no se encuentra una relación directa entre el campo coercitivo y el espesor de la muestra, sólo es posible decir que el valor de $\mu_0 H_C$ más alto alcanzado corresponde a la muestra AN-2, 0. Con respecto a la magnetización de remanencia reducida, tampoco se encuentra una tendencia en relación al espesor. A partir de estos resultados es posible inferir que el espesor de muestra no tiene una influencia directa en las propiedades magnéticas estudiadas ($\mu_0 H_C$ y M_r/M_s), posiblemente debido a que las láminas no son lo suficientemente delgadas como para ser consideradas bidimensionales ni cuasi-bidimensionales. En cuanto al comportamiento del campo coercitivo respecto al espesor de las muestras, se observa que la coercitividad aumenta para valores de potencial más negativos, de acuerdo con una reducción en los tamaños de cristal, co-

mo se aprecia en las Figuras (5.19 (a)) y (5.20 (a)), tanto en la configuración PA como en la PE. La excepción la constituye la muestra EQ-3, 0 cuya coercitividad baja, posiblemente por efectos de interacciones dipolares debidas a la morfología superficial (presencia de óxidos de Fe) de esta muestra (Figura (5.5)).

Una interpretación de este comportamiento observado para $\mu_0 H_C$ y M_r/M_s en función del tamaño de cristal (y consecuentemente, del voltaje de ED) puede deberse a la cantidad de monodominios que puedan entrar en cada tamaño de cristal. En la Figura (5.21) se muestra un esquema donde se comparan los tamaños de cristal para las distintas muestras AN y los posibles monodominios presentes.

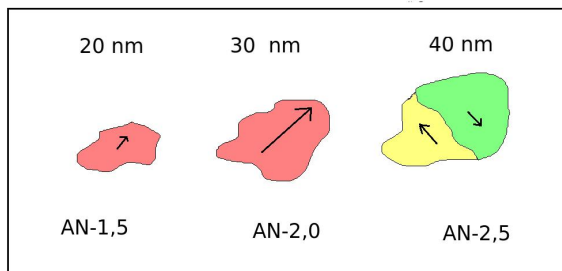


Figura 5.21: Esquema de tamaños de Scherrer de las muestras AN, y posible cantidad de monodominios por cristal. En la parte superior de la imagen se hallan los valores de los correspondientes tamaños de cristal encontrados, y en la parte inferior se describe a qué muestra corresponde cada esquema.

Así, se explicaría que las muestras con tamaño de d_{Sch} del orden del tamaño crítico de monodominio del Fe (14 nm) sean más coercitivas, y las muestras con tamaño de cristal suficientemente grande como para contener una pared de dominio, tengan coercitividades menores.

Conclusiones Parciales

A partir de las mediciones de los ciclos de magnetización (Figura (5.17)) se encuentra que el eje de fácil magnetización está contenido en los planos de las láminas, y el difícil se corresponde con la dirección perpendicular a las mismas. También, se observa en los ciclos de histéresis una contribución paramagnética que se corresponde con la hematita en todas las muestras estudiadas.

No fue posible correlacionar el espesor de las muestras con el campo coercitivo ni con la magnetización de remanencia reducida. Es posible que esto se deba a que las láminas no son lo suficientemente delgadas como para ser consideradas bidimensionales, y el comportamiento de estas magnitudes se asocia con un material "bulk". Por otro lado, se aprecia que la coercitividad aumenta para potenciales más negativos de acuerdo con la reducción de los tamaños de cristal, tanto en la configuración PA como en PE; es decir, existe un compromiso entre el potencial de ED y el tamaño de cristal que se pone en evidencia en los valores obtenidos para la coercitividad excepto para las muestras EQ-3, 0 y AN-2, 5 en las que la coercitividad disminuye.

CAPÍTULO 6

Conclusiones y Perspectivas

Conclusiones Generales

Usando la técnica de electrodeposición se logran sintetizar exitosamente películas de hierro sobre sustratos lisos y rugosos de Al 98 %. La electrodeposición se realiza para diferentes valores de potencial, en el rango de $[-3,0$ a $-1,0]$ V para las muestras sintetizadas sobre sustrato liso, y $[-2,5$ a $-1,5]$ V para las muestras obtenidas a partir de sustratos rugoso, (en ambos casos con un paso de $0,5$ V).

Con respecto al estudio de la morfología y composición de las muestras, el mismo se efectúa observando fotografías SEM, y la composición química de las estructuras se determina a través del estudio de los espectros de emisión de rayos X. Se encuentra que las superficies de las muestras presentan diferentes estructuras conformadas por distintos óxidos de hierro. Además, se encuentran estructuras comunes en todas la muestras tales como *nanosheets* y *nanosheets-flowers*. En algunas láminas se identifica que estas estructuras superficiales poseen wüstita (AN-2, 0), magnetita (EQ-1, 5; EQ-2, 5 y AN-2, 0) y hematita (EQ-1, 5; EQ-2, 0 y AN-2, 0). También se encontró en casi todas las muestras la presencia de otra estructura denominada esferoide tipo coral, cuya superficie está constituida por diferentes óxidos de hierro. En las muestras con potenciales de electrodeposición más negativos en los dos tipos de sustratos, esta estructura contiene wüstita.

El espesor de las muestras está constituido principalmente por hierro puro, y en bastante menor proporción por oxígeno, por lo que se puede suponer que la oxidación del hierro tiene lugar principalmente en las superficies, según se observa en los espectros de emisión de rayos X. En las muestras con sustrato rugoso se observa que la lámina queda fija al mismo, y el hierro depositado adquiere la forma de la superficie de Al.

En el análisis de los mecanismos de nucleación y crecimiento se halla que en los sustratos lisos se desarrollan varios mecanismos de nucleación y crecimiento cristalino, mientras que en las láminas crecidas sobre sustrato rugosos se aprecia un único proceso definido (3DP-(Vd)). A partir de este resultado, se concluye que el tipo de sustrato utilizado para electrodepositar hierro influye en la cantidad y tipo de mecanismos de nucleación y crecimiento presentes. También se encuentra que las muestras estudiadas presentan un mecanismo común durante los primeros segundos del proceso de electrodeposición, el 3DP-(Vd), para el cual se ajustan diferentes parámetros. Las magnitudes de los coeficientes de difusión son levemente superiores cuando se realiza la electrodeposición con potenciales bajos (en módulo); AN_{∞} y N_S presentan valores superiores para aquellas muestras donde se utiliza un potencial de electrodeposición más grande (en módulo). Así, el tipo de sustrato empleado al efectuar la electrodeposición influye en la cantidad de mecanismos de nucleación y crecimiento. En el caso particular de mecanismos 3DP-(Vd), los valores de los parámetros también se ven afectados por el tipo sustrato.

Los resultados de difracción de rayos X permiten determinar que todas las muestras cristalizan en la estructura bcc de Fe metálico. Además, se aprecia la existencia de una dirección de crecimiento preferencial $\langle 002 \rangle$, para la mayoría de las muestras, salvo en el caso de la muestra AN-2, 5, en la cual se favorece un crecimiento en *bulk*, sin textura. No se encuentra la presencia de óxidos en ninguna lámina, dentro del límite de detección de esta técnica.

El estudio del tamaño de cristal con respecto al potencial de electrodeposición permite inferir que los potenciales menores (en módulo) favorecen la formación de cristales de mayor tamaño, en el rango de potenciales de electrodeposición estudiados.

A partir de las mediciones de los ciclos de histéresis se encuentra que el eje de fácil magnetización se halla en el plano de la lámina, y el difícil se corresponde con la dirección perpendicular. Mediante esta técnica sí es posible detectar la presencia de hematita, que se presenta como contribución paramagnética. Los valores de susceptibilidad obtenidos para esta fase están en el rango teórico del valor de susceptibilidad de este óxido en todas las muestras. En particular, se confirma a través de esta técnica la presencia de hematita en las muestras EQ-1, 5, EQ-2, 0 y AN-2, 0, en las que también se había detectado este óxido analizando los espectros de emisión de rayos X.

Se encuentra que la coercitividad aumenta en las muestras sintetizadas con valores de potencial mayor (en módulo), de acuerdo con la reducción de los tamaños de cristal, tanto en la configuración PA como en PE. Es decir, existe un compromiso entre el potencial de electrodeposición y el tamaño de cristal que se pone en evidencia en los valores obtenidos para la coercitividad.

Perspectivas

Este trabajo ha dado origen a más interrogantes relacionados con los sistemas estudiados. Se pretende continuar con la investigación en estos aspectos, teniendo en cuenta los siguientes puntos:

- ◆ Estudiar otros tiempos de electrodeposición, con el fin de obtener películas más delgadas.
- ◆ Optimizar la formación de la estructura *nanosheets-flowers* de hematita, para aplicaciones tecnológicas, como la adsorción de metales pesados.
- ◆ Estudiar los procesos de reversión magnética, por activación térmica de barreras de energía, mediante el estudio de la dependencia del campo coercitivo en función de la temperatura.
- ◆ Estudiar la influencia de la viscosidad magnética en los procesos de reversión de la magnetización.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco

Bibliografía

- [1] G. BATTAGLIN, S. LO RUSSO, A. PACCAGUELLA, P. POLATO. y G. PRINCIPI. (1989). Ion Beam Mixing at the Fe/SiO₂ Interface. *Nucl. Instr. Meth. B.* 39, 126.
- [2] S. OGALE, D. PHASE, P. PATIL, S. KANETKAR, S. GHASIAS, V. BHIDE. y S. DATE. (1986). Ion beam mixing at Fe: Al₂O₃ interface: A conversion electron Mossbauer spectroscopy study. *Hyperfine Interact.* 29, 1193
- [3] M. PRZYBYLSKI, I. KAUFMANN y U. GRADMANN. (1989). Mossbauer analysis of ultrathin ferromagnetic Fe(110) films on W(110) coated by Ag. *Phys. Rev. B.* 40, 8631.
- [4] TAMIRAT, A. G., RICK, J., DUBALE, A. A, SU, W-N. y HWANG B-J. (2016). Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. *Nanoscale Horiz.* 1, 243-267.
- [5] LIN, D., DENG, B., SASSMAN, S. A., HU, Y., SUSLOV, S. y CHENG, G.J. (2014). Magnetic field assisted growth of highly dense α -Fe₂O₃ single crystal nanosheets and their application in water treatment. *RSC Adv.* 4, 18621-18626.
- [6] CAO, C-Y., QU, J., YAN, W-S., ZHU, J-F., WU, Z-Y. y SONG, W-G. (2012). Low-Cost Synthesis of Flowerlike α -Fe₂O₃ Nanostructures for Heavy Metal Ion Removal: Adsorption Property and Mechanism. *Langmuir.* 28 (9), 4573-4579.
- [7] CALLISTER, W. D., JR. (9^{na}Ed.) (2014). *Materials Science and Engineering*. JOHN WILEY & SONS, INC.
- [8] BOZORTH, R. M. (1^{ra}Ed.) (1951). *Ferromagnetism*. VAN. NOSTRAND COMPANY INC.
- [9] AGUIRRE, M. DEL C., NÚÑEZ COAVAS, H., FABIETTI, L. M. y URRETA, S. E. (2016). Nucleation and Growth Mechanisms in CuCo Films. *J. Phys. Chem. C.* 120 (39), 22142-22154.

- [10] SHARIFKER, B. y HILL, G. (1983). Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation. *Electrochim. Acta.* 28 (7), 879-889.
- [11] ARMSTRONG, R. D., FLEISCHMANN, M y THIRSK, H. R. (1966). The Anodic Behavior of Mercury in Hydroxide Ion Solutions. *J. Electroanal. Chem.* 11, 208-223.
- [12] BEWICK, A., FLEISCHMANN, M. y THIRSK, H. R. (1962). Kinetics of the Electrocrystallization of thin films of calomel. *Trans. Faraday Soc.* 58, 2200-2216.
- [13] POZO LÓPEZ, G. (2008) *Procesos de magnetización en nanocompuestos granulares de ferrita de NiZn/SiO₂ y Fe/SiO₂* (Tesis doctoral). FaMAF-UNC. Córdoba, Argentina.
- [14] CULLITY, B. D. y GRAHAM, C. D (2^{da} Ed.) (2008). *Introduction to magnetic material*. WILEY IEEE PRESS.
- [15] CHIKAZUMI, S. (2^{da} Ed.) (1997). *PHYSICS OF FERROMAGNETISM*. CLARENDON PRESS, OXFORD.
- [16] STONER, E. C. y WOHLFARTH, E. P. (1948). A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 240 (826), 599-642.
- [17] CULLITY, B. C. (1^{ra} ed.) (1956). *Elements of X-Ray Diffraction*. ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, INC.
- [18] ADEELA, N., MAAZ, K., KHAN, U., KARIM, S., AHMAD, M., IQBAL, M., RIAZ, S., HAN, X. F. y MAQBOOL, M. (2015). Fabrication and temperature dependent magnetic properties of nickel nanowires embedded in alumina templates. *Ceram. Int.* 41, 12081-12086.
- [19] SCHERRER, P. (1918) Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen. *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, Math. -Phys. Kl.* 2, 98-100.
- [20] TIAN, F., HUANG, Z.P. y WHITMORE, L. (2012). Fabrication and magnetic properties of Ni nanowire array with ultrahigh axial squareness. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 8537-8541.
- [21] ESCRIG, J., LAVÍN, R., PALMA, J. L., DENARDIN, J. C., ALTBIR, D., CORTÉS, A. y GÓMEZ, H. (2008). Geometry dependence of coercivity in Ni nano array. *Nanotechnology.* 19(7), 075713.

- [22] MENESES, F. y BERCOFF, P. (2015) *Propiedades magnéticas y estructurales de nanohilos de Ni sintetizados en membrana de alúmina porosa*. (Tesis de pregrado). FaMAF-UNC, Córdoba, Argentina.
- [23] AHRENS, T. J. (1^{ra} ed.) (1995). *Rock Physics & Phase Relations*. AMERICAN GEOPHYSICAL UNION.

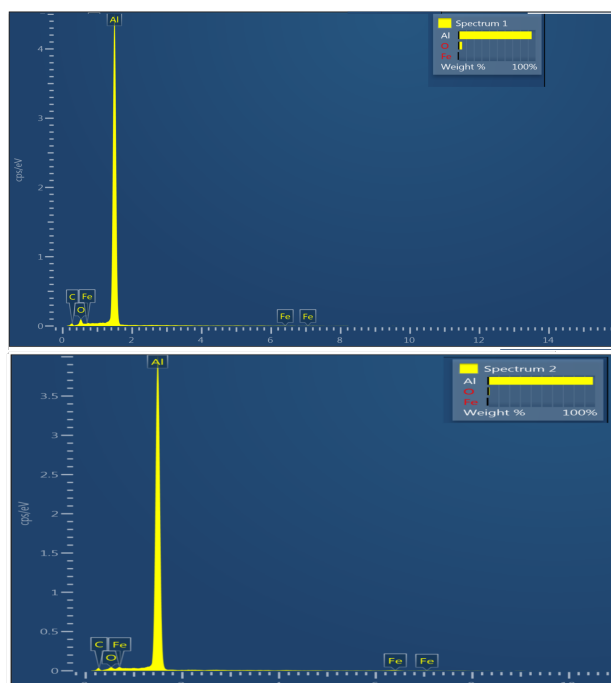
Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco

Anexo

Espectros de energía y Composiciones obtenidas por Emisión de Rayos X

En esta sección se muestran los espectros de energía y las tablas de composición de los elementos detectados por medio de emisión de rayos X para cada figura (las que se utilizaron para efectuar este análisis) del Capítulo 5, de la sección de Morfología y Composiciones. Se muestran del lado izquierdo el espectro obtenido, y del lado derecho los elementos encontrados y sus correspondientes composiciones.

- **Morfología y Composición de la muestra EQ-1, 0**

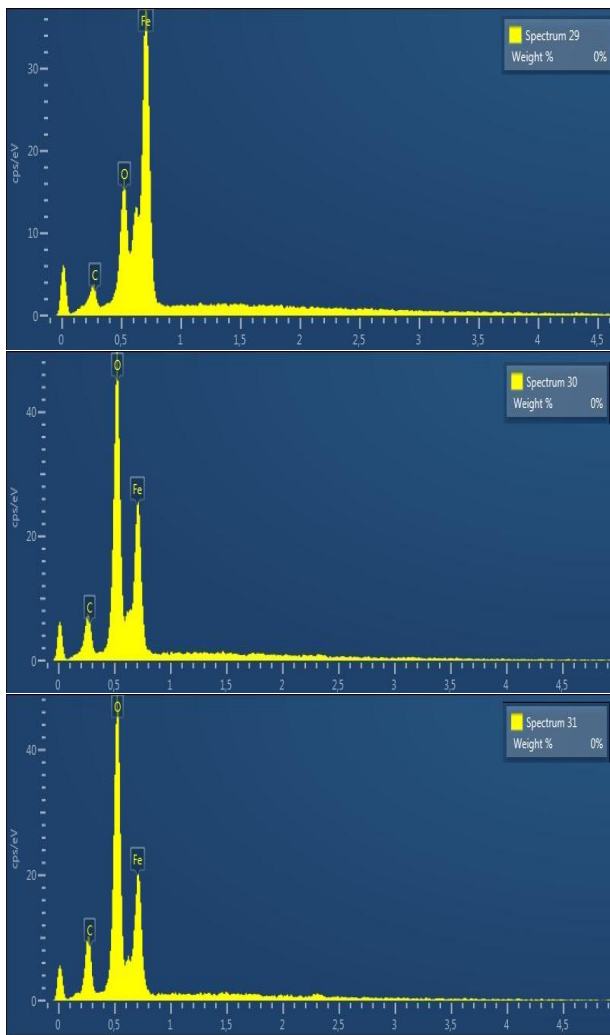


Espectro 1	
Elemento	% atómico
O	3
Al	97

Espectro 2	
Elemento	% atómico
O	3
Al	97

Figura 6.1: Espectro y tablas de composiciones de la Figura (5.1) de la muestra EQ-1, 0.

- Morfología y Composición de la muestra EQ-1, 5

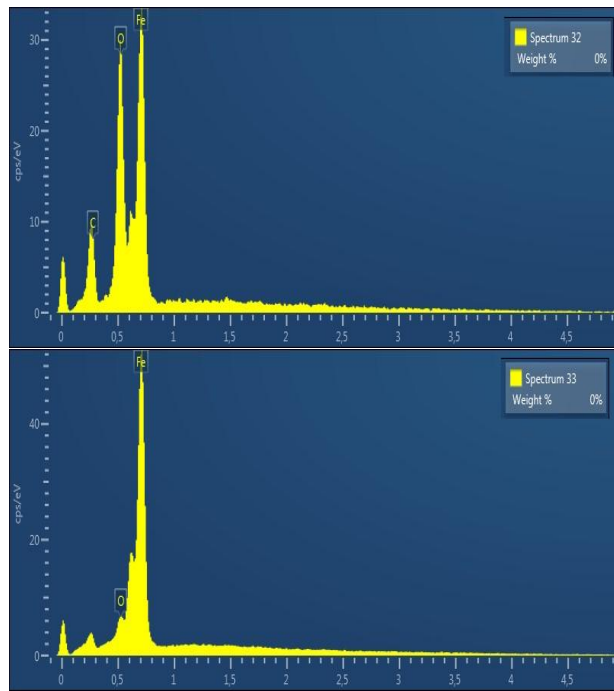


Espectro 1	
Elemento	% atómico
O	20
Fe	80

Espectro 2	
Elemento	% atómico
O	53
Fe	47

Espectro 3	
Elemento	% atómico
O	60
Fe	40

Figura 6.2: Espectros y tablas de composiciones para la Figura (5.2 (b)) de la muestra EQ-1, 5.

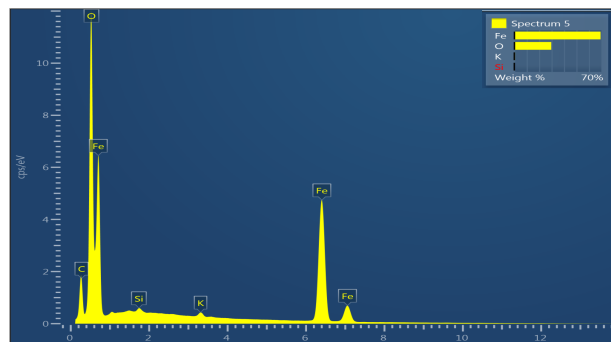


Espectro 1	
Elemento	% atómico
O	36
Fe	64

Espectro 2	
Elemento	% atómico
O	4
Fe	96

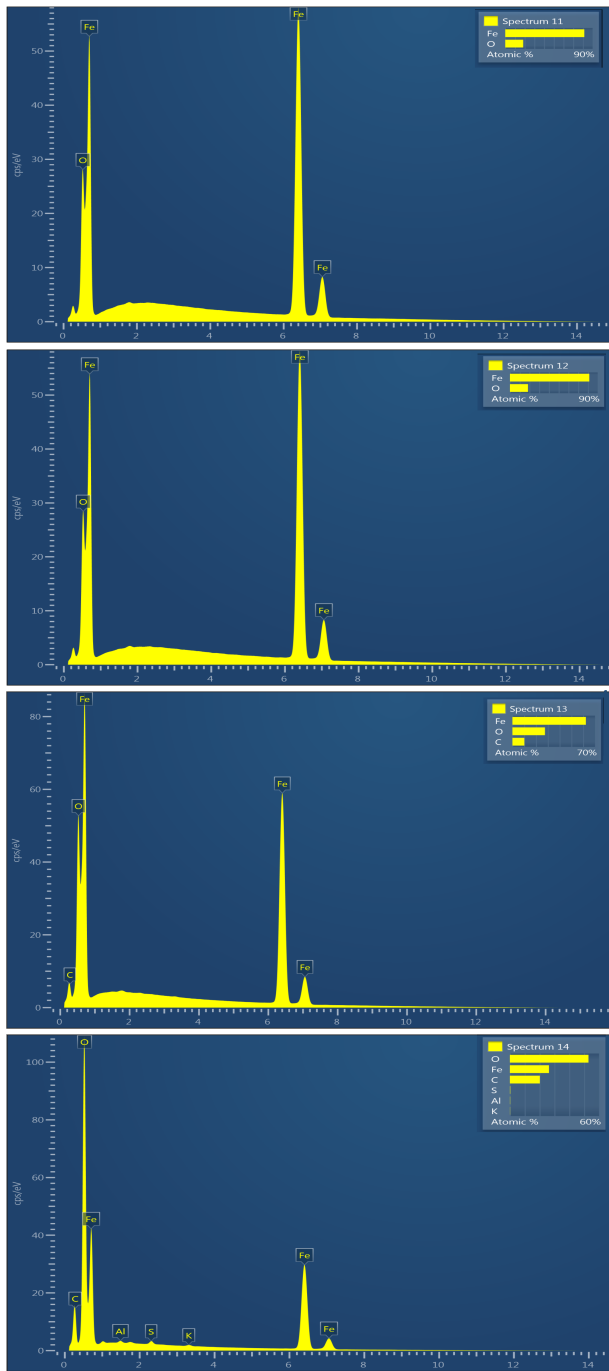
Figura 6.3: Espectros y tablas de composiciones para la Figura (5.2 (d)) de la muestra EQ-1, 5.

• **Morfología y Composición de la muestra EQ-2, 0**



Espectro	
Elemento	% atómico
O	60
Fe	40

Figura 6.4: Espectro y tabla de composición del mapa obtenido en la Figura (5.3 (a)) en la muestra EQ-2, 0.



Espectro 1	
Elemento	% atómico
O	19
Fe	81

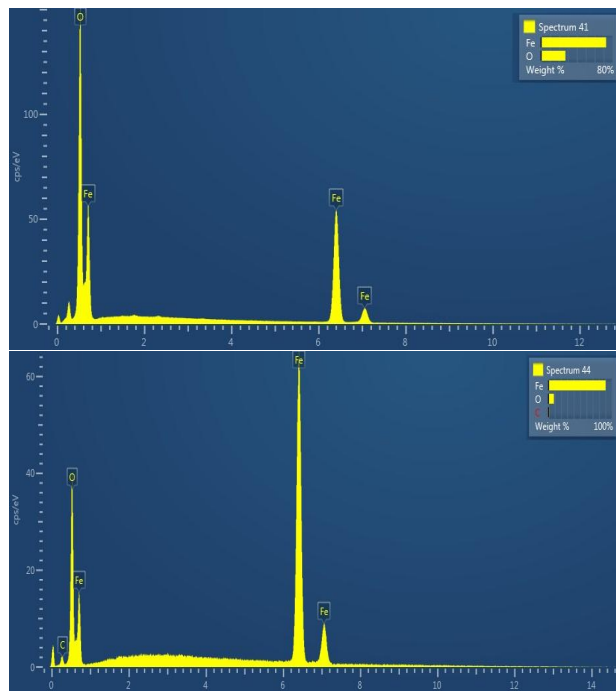
Espectro 2	
Elemento	% atómico
O	19
Fe	81

Espectro 3	
Elemento	% atómico
O	31
Fe	69

Espectro 4	
Elemento	% atómico
O	67
Fe	33

Figura 6.5: Espectros y tablas de composiciones para la Figura (5.3 (c)) de la muestra EQ-2, 0.

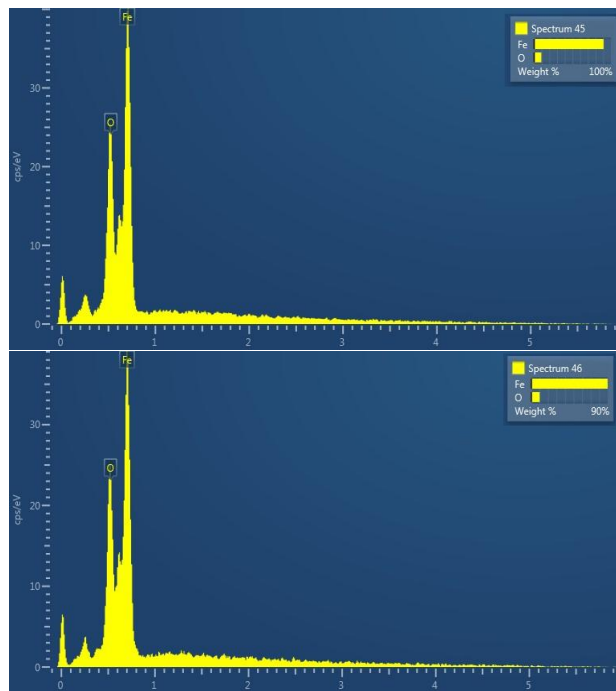
• Morfología y Composición de la muestra EQ-2, 5



Espectro 1	
Elemento	% atómico
O	56
Fe	44

Espectro 2	
Elemento	% atómico
O	25
Fe	75

Figura 6.6: Espectros y tablas de composiciones para la Figura (5.4 (c)) de la muestra EQ-2, 5.

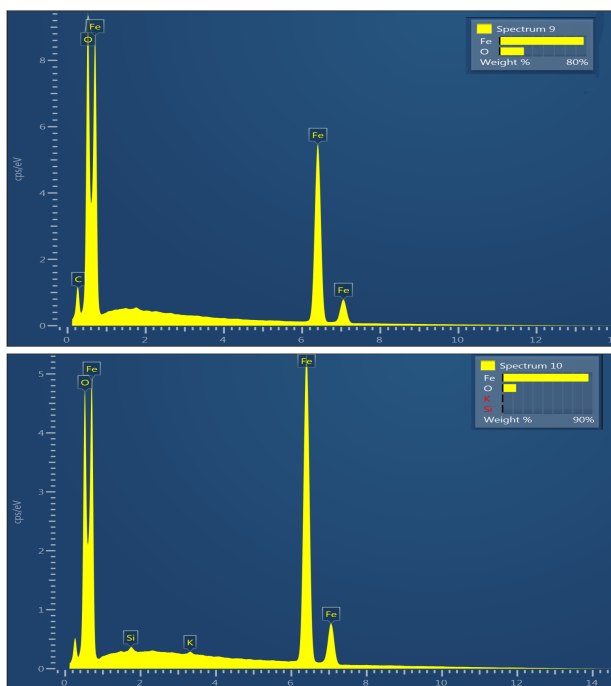


Espectro 1	
Elemento	% atómico
O	27
Fe	73

Espectro 2	
Elemento	% atómico
O	28
Fe	72

Figura 6.7: Espectros y tablas de composiciones para la Figura (5.4 (d)) de la muestra EQ-2, 5.

• **Morfología y Composición de la muestra EQ-3, 0**

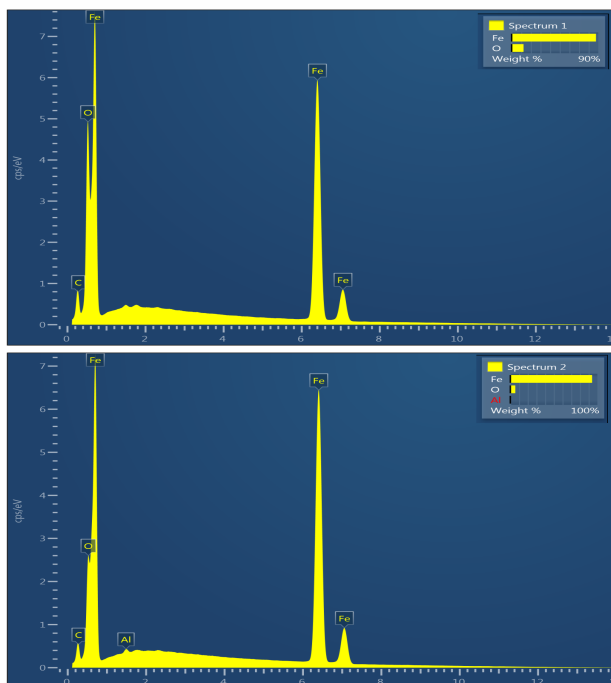


Espectro 1	
Elemento	% atómico
O	50
Fe	50

Espectro 2	
Elemento	% atómico
O	35
Fe	65

Figura 6.8: Espectros y tablas de composiciones para la Figura (5.5 (d)) de la muestra EQ-3, 0.

• **Morfología y Composición de la muestra AN-1, 5**

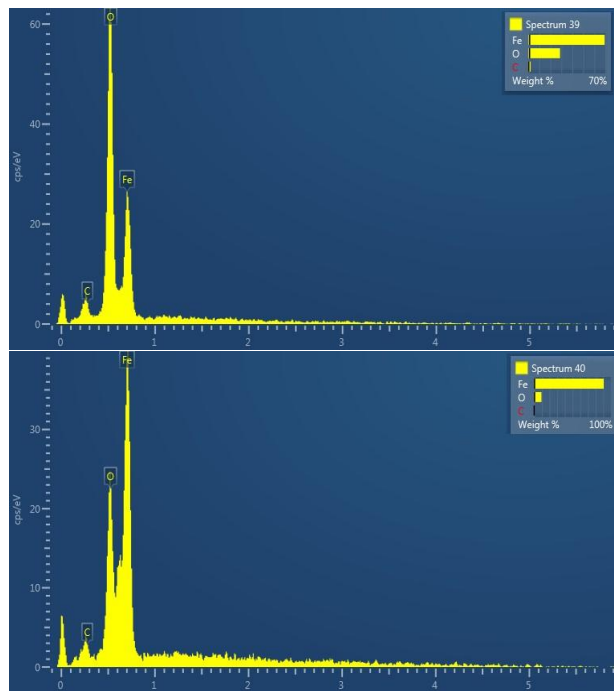


Espectro 1	
Elemento	% atómico
O	33
Fe	67

Espectro 2	
Elemento	% atómico
O	18
Fe	82

Figura 6.9: Espectros y tablas de composiciones para la Figura (5.6 (a)) de la muestra AN-1, 5.

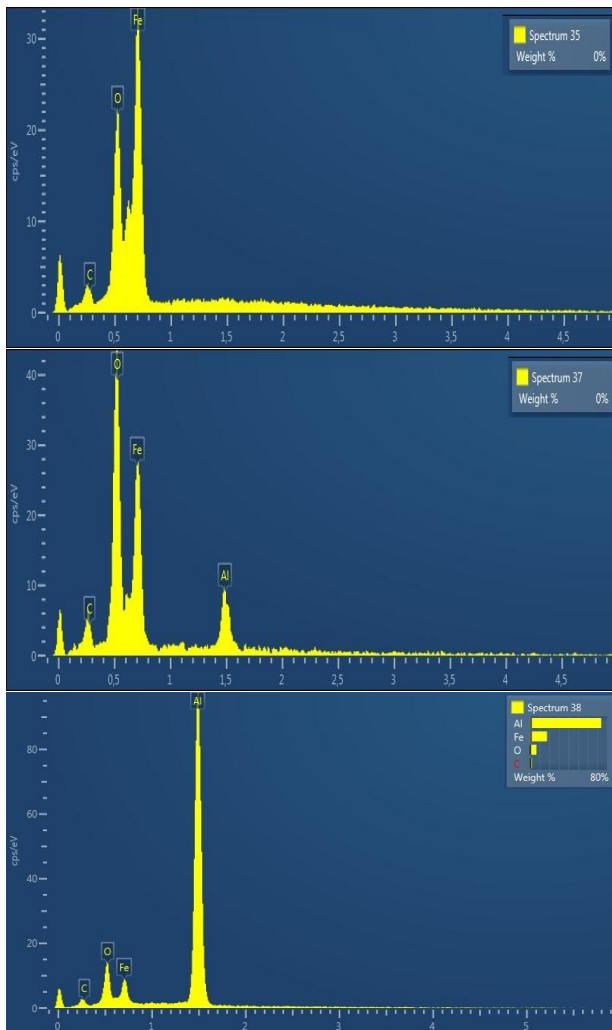
- Morfología y Composición de la muestra AN-2,0



Espectro 1	
Elemento	% atómico
O	59
Fe	41

Espectro 2	
Elemento	%atómico
O	26
Fe	74

Figura 6.10: Espectros y tablas de composiciones para la Figura (5.7 (c)) de la muestra AN-2, 0.



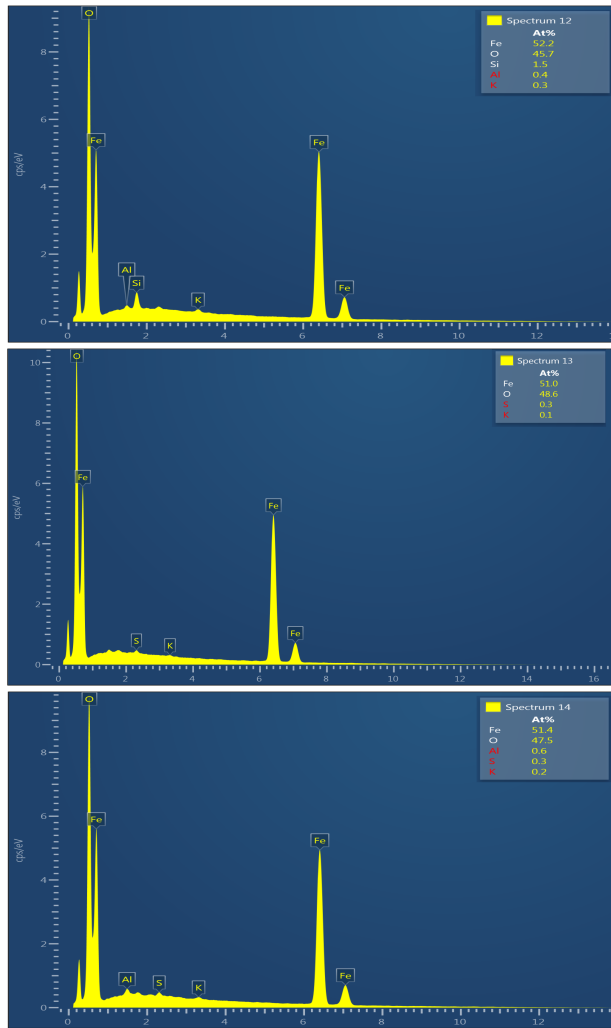
Espectro 1	
Elemento	% atómico
O	30
Fe	70

Espectro 2	
Elemento	% atómico
O	49
Fe	51

Espectro 3	
Elemento	% atómico
O	57
Fe	43

Figura 6.11: Espectros y tablas de composiciones para la Figura (5.7 (d)) de la muestra AN-2, 0.

• Morfología y Composición de la muestra AN-2, 5

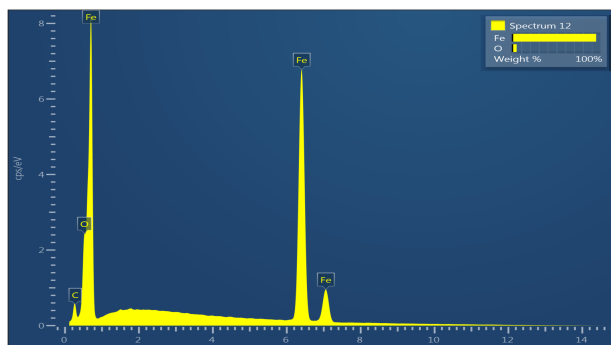


Espectro 1	
Elemento	% atómico
O	47
Fe	53

Espectro 2	
Elemento	% atómico
O	49
Fe	51

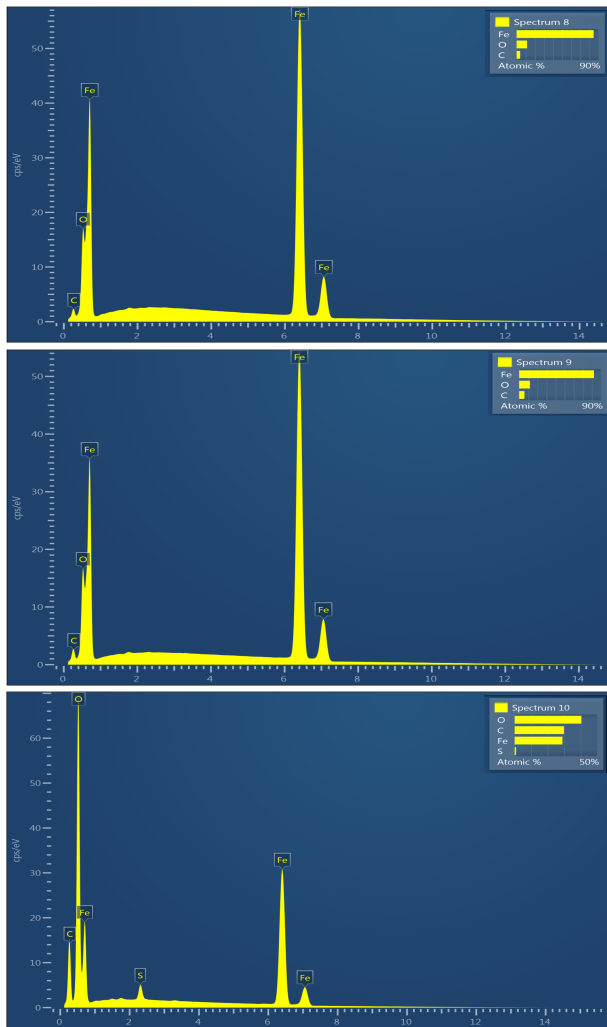
Espectro 3	
Elemento	% atómico
O	48
Fe	52

Figura 6.12: Espectros y tablas de composiciones para la Figura (5.8 (a)) de la muestra AN-2, 5.



Espectro 1	
Elemento	% atómico
O	15,2
Fe	84,8

Figura 6.13: Espectros y tablas de composiciones para la Figura (5.8 (b)) de la muestra AN-2, 5.



Espectro 1

Elemento	% atómico
O	12
Fe	88

Espectro 2

Elemento	% atómico
O	13
Fe	87

Espectro 3

Elemento	% atómico
O	71
Fe	29

Figura 6.14: Espectros y tablas de composiciones para la Figura (5.8 (d)) de la muestra AN-2, 5.