

Universidad Nacional de Córdoba

FACULTAD DE MATEMÁTICA, ASTRONOMÍA, FÍSICA Y COMPUTACIÓN

PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE NANOHILOS MAGNÉTICOS BIMETÁLICOS

Trabajo Especial de Licenciatura en Física

Autor:
Joaquín Almeida

Directora:
Paula Bercoff

Marzo 2021

A mi mamá, mi papá y mi hermano,
que los adoro con el alma y que
han sido siempre mi apoyo.

A Dani, mi compañera de viaje,
por su paciencia, su amor, por
comprenderme tantos años.

A Paula, a quién admiro por su
dedicación y por su persona.
Gracias por motivarme y
guiarme en este trabajo.

A todos aquellos que me han
acompañado, por la amistad,
las palabras y risas
intercambiadas.

A FAMAFA y a los profes,
por su excelencia y
predisposición.

Resumen

Los nanomateriales pertenecen a una nueva generación de tecnología que comenzó a estudiarse hacia finales del siglo XX, cuando se logró superar los límites de la microscopía óptica. Dentro de la gran variedad de estructuras que se pueden conseguir, los nanohilos se han destacado por las particulares características dadas por su geometría y por sus propiedades físico-químicas. Además, han proliferado diversas técnicas de fabricación que reducen ampliamente el costo de producción lo que, sumado a la variedad de morfologías posibles de obtener (tales como nanohilos segmentados, core-shell, ramificados, multicapas, arreglo de hilos, etc.) y al amplio abanico de materiales disponibles, fue generando cada vez más interés en la comunidad científica y en la industria. Algunas de las áreas en las que los nanohilos metálicos tuvieron más impacto son la espintrónica, grabación magnética, la nanomedicina (ya sea como tratamientos o como repartidores de medicinas), en almacenamiento de energía, en remediación ambiental y como sensores de distintos tipos, entre otras.

Para este trabajo nos propusimos fabricar y estudiar arreglos de nanohilos bimetálicos de Fe-Ni con un enfoque en sus propiedades magnéticas. Produjimos tres muestras con composiciones que rondan la del Permalloy, una aleación rica en Ni ($\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$) muy conocida en el mundo, usando la técnica de electrodeposición de iones en membranas de alúmina porosa previamente fabricadas en nuestro laboratorio. Mediante microscopía electrónica de barrido estudiamos la morfología y por difracción de rayos x la microestructura de las muestras fabricadas. Analizamos las propiedades magnéticas a partir de los ciclos de histéresis conseguidos por medio de magnetometría de muestra vibrante a temperatura ambiente, variando el ángulo entre el eje longitudinal de los nanohilos y el campo aplicado. En complemento con los datos experimentales, usamos valores característicos de las particulares aleaciones estudiadas para los materiales en bulk encontrados en la literatura y aplicamos modelos teóricos para comprender los procesos de magnetización que se dan en los nanohilos.

Obtuvimos arreglos de nanohilos con alto grado de ordenamiento en estructura hexagonal, dada por la organización de los poros en la membrana que los contenía. El diámetro de nanohilo encontrado para todas las muestras fue el mismo (65 nm), mientras que el largo, del orden de unos micrones, varió considerablemente, hallando incluso distribuciones no uniformes de la longitud en dos de las muestras. Las tres muestras resultaron tener una misma fase cristalina correspondiente a la fase desordenada γ' -Ni(Fe) (Fe en una matriz de Ni). El análisis magnético mostró coercitividades y remanencias bajas, en concordancia con lo que se espera de materiales magnéticamente blandos como el Permalloy. El eje de fácil magnetización coincide con la dirección del eje longitudinal de los nanohilos (PA) demostrando la gran contribución de la anisotropía de forma dada por la geometría de los nanohilos (alta relación de aspecto). La configuración en arreglo de nanohilos proporcionó suficiente interacción dipolar entre los mismos como para compensar la anisotropía de forma, reduciendo a menos del 50 % la remanencia normalizada en la dirección PA y logrando una anisotropía efectiva que favorece la orientación en el plano perpendicular al eje longitudinal de los nanohilos. La aparición de un máximo de susceptibilidad diferencial χ en campos magnéticos positivos sólo pudo ser explicado por medio de una estructura magnética remanente metaestable formada por dominios de tipo vórtice que son producto de la competencia entre la anisotropía de forma y la interacción dipolar entre nanohilos.

Abstract

Nanomaterials belong to a new generation in Technology which began to be studied at the end of the 20th Century, after overcoming the limits of optical microscopy. Among the great variety of structures that can be obtained, nanowires have stood out for the particular characteristics given by their geometry and by their physico-chemical properties. Also, various existing manufacturing techniques greatly reduce production costs which, on top of the different possible morphologies (such as segmented nanowires, core-shell, branched, multilayer, wire arrangement, etc.) and to the wide range of available materials, have lead both the scientific and industrial communities to a wide interest in the materials. Some of the areas in which the metallic nanowires had the most impact are spintronics, magnetic recording, nanomedicine (either for specific treatments or for drug delivery), energy storage, environmental remediation, and as sensors of different types, among others.

The aim of this work is to prepare and study Fe-Ni bimetallic nanowire arrays focusing on their magnetic properties. We produced three samples with compositions around that of Permalloy, a widely-known, Ni-rich alloy ($\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$), using the electrodeposition technique into nanoporous alumina membranes previously manufactured in our laboratory. We studied the morphology of the samples using scanning electron microscopy and their microstructure by x-ray diffraction. We analyze the magnetic properties from the hysteresis cycles measured with a vibrating sample magnetometer at room temperature, varying the angle between the longitudinal axis of the nanowires and the applied field. In addition to the experimental data, we used some characteristic parameters of the particular alloys in bulk to assay previously established theoretical models, in order to understand the magnetization processes that occur in the synthesized nanowires.

We obtained nanowire arrays with a high degree of ordering in a hexagonal structure, given by the organization of the pores in the containing alumina membrane. The nanowire diameter found for all samples was the same (65 nm), while the length, of the order of a few microns, varied considerably, even finding non-uniform length distributions in two of the samples. The three samples crystallize in the same disordered γ -Ni (Fe) phase (Fe in a Ni matrix). Magnetic analysis showed low coercivities and remanences, in agreement with magnetically soft materials such as Permalloy. The axis of easy magnetization coincides with the direction of the longitudinal axis of the nanowires (PA), demonstrating an important contribution of shape anisotropy given by the geometry of the nanowires (high aspect ratio). The nanowire array configuration displayed dipolar interaction enough to compensate for the shape anisotropy, reducing the normalized remanence in the PA direction to less than 50% and achieving an effective anisotropy that favors orientation in the plane perpendicular to the longitudinal axis of the nanowires. The appearance of a maximum in differential susceptibility χ in positive magnetic fields could only be explained through a metastable remanent magnetic structure formed by vortex-type domains that result from a competition between shape anisotropy and the dipolar interaction between nanowires.

Tabla de contenidos

1. Introducción	1
1.1. Objetivos y alcances de este trabajo	1
1.2. Organización de poros en una membrana de alúmina porosa	4
1.3. Conceptos de magnetismo y aproximaciones teóricas para nanohilos	6
1.3.1. Micromagnetismo	6
1.3.2. Ciclos de histéresis o lazos M-H	11
1.3.3. Estructura magnética de un nanohilo	13
2. Métodos experimentales	19
2.1. Fabricación de membranas de OAA	19
2.1.1. Corte de discos de Al	19
2.1.2. Limpieza por ultrasonido	19
2.1.3. Electropulido	20
2.1.4. Primer anodizado	20
2.1.5. Proceso de decapado	21
2.1.6. Segundo anodizado	22
2.1.7. Remoción de la capa de Al	22
2.1.8. Remoción de la capa barrera	22
2.1.9. Metalizado	22
2.2. Fabricación de nanohilos	23
2.3. Técnicas de caracterización	27
2.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	27
2.3.2. Difracción de rayos X	28
2.3.3. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	30
3. Resultados y discusión	32
3.1. Morfología y microestructura	32
3.2. Propiedades magnéticas	38
3.2.1. Parámetros magnéticos asociados a las muestras de Fe-Ni	39
3.2.2. Estudio de los ciclos de histéresis	39
3.2.3. Susceptibilidad	42
3.2.4. Mecanismos de inversión de la magnetización	44
3.3. Conclusiones	49
Apéndice	52
A. Composición de las muestras	52

Capítulo 1

Introducción

1.1. Objetivos y alcances de este trabajo

Los nanomateriales representan una nueva generación de tecnología que comenzó a estudiarse hacia finales del siglo XX, cuando se logró superar los límites de la microscopía óptica mediante otras técnicas de visualización y análisis como las que utilizan haces de electrones. Dentro de este conjunto de estructuras, los nanohilos han logrado llamar la atención de la comunidad científica y de la industria por sus características únicas, su bajo costo de producción y la flexibilidad de materiales y configuraciones posibles [1]. En la Figura 1.1 se esquematiza la ubicación de los nanomateriales en la línea dimensional desde los ángstroms (longitud característica de los átomos) hasta las decenas de micrómetros (tamaño mínimo que el ojo humano puede distinguir a simple vista).

Las amplias investigaciones junto con las incesantes demandas de soluciones y conocimiento en este nuevo “nano-mundo” han llevado a encontrar numerosos campos de aplicación donde es posible que los nanohilos metálicos (y otras nano-estructuras) puedan contribuir, mejorando en varios aspectos las tecnologías ya existentes pero también, innovando y abriendo caminos a nuevas herramientas y entendimientos.

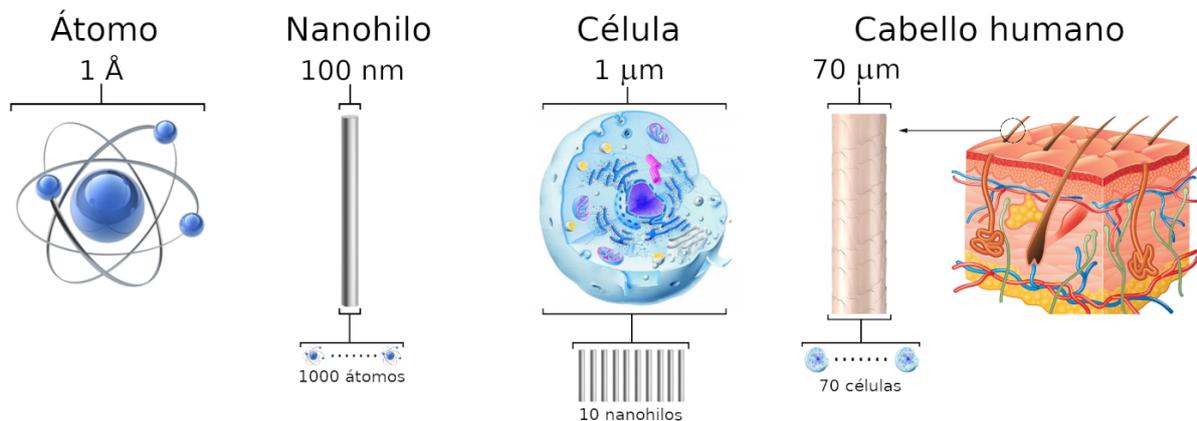


Figura 1.1: Ilustración comparativa de los tamaños característicos de distintos objetos (ninguna imagen está a escala).

Hay prometedores destinos para los nanohilos metálicos y abundantes retos que afrontar para sacar el mejor provecho de estos materiales. A continuación presentaremos algunas de las aplicaciones actuales (y futuras) de los nanohilos así como también las ventajas frente a los materiales *bulk* y los diferentes desafíos que aún quedan por resolver:

- **Espintrónica:** la combinación de la electrónica estándar con efectos dependientes del espín de los materiales está forjando esta nueva tecnología con funciones novedosas que no son posibles en la electrónica normal. Los nanohilos magnéticos son candidatos con un inmenso potencial en el área, generando, entre otras cosas, mayor funcionamiento y capacidad de los dispositivos electrónicos, incremento en procesamiento y almacenamiento de datos, y reducción del consumo de energía. Estas características permiten fabricar dispositivos como transistores, LEDs, válvulas magnéticas y llaves ópticas basados en el espín, que a su vez abren infinitas posibilidades para la creación de sensores, medios de grabación y/o dispositivos cuánticos que pueden ser utilizados en otros ámbitos de la ciencia [2, 3]. Sin embargo, aún quedan muchas cosas que mejorar como pueden ser la optimización de los tiempos de vida de los espines y su manipulación, y el estudio del transporte de portadores en nanoestructuras [3]. Además, cualquier aplicación práctica de los nanohilos en espintrónica requiere una caracterización individual y precisa de la configuración de dominios y el entendimiento completo de los mecanismos de magnetización [1].
- **Grabación Magnética:** desde 1980, investigadores como S. Iwasaki [4] se dieron cuenta que la necesidad de tener medios de grabación más delgados, más coercitivos y con mayor densidad podía ser resuelta proponiendo métodos de grabación magnética perpendicular. Luego, estudios de magnetización perpendicular en estructuras columnares como el de M. Masuda [5] condujeron a que actualmente se esté intentando utilizar arreglos de nanohilos con el fin de generar dispositivos de grabación ultra densos, tridimensionales mediante el control de los dominios magnéticos [6, 7].
- **Nanomedicina:** en este campo de aplicación, los nanohilos han despertado mucho interés como repartidores de medicamentos a zonas específicas del cuerpo humano y como posibles agentes para el tratamiento de diferentes tipos de cáncer [8, 9]. Las propiedades magnéticas, ópticas y térmicas de los nanohilos los convierten en plataformas terapéuticas más eficientes, menos invasivas y más personalizadas comparado con los tratamientos actuales como la quimioterapia o la radioterapia. Algunas de las técnicas estudiadas para destruir células malignas consisten en utilizar los nanohilos como actuadores magnéticos al hacerlos rotar o vibrar, o también, aprovecharlos para generar hipertermia en el tejido [8, 9, 10]. Existen algunas otras funciones en proceso de desarrollo como son la manipulación y separación celular o su utilización como agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética [11]. Todavía queda mucho camino que recorrer y varios problemas que superar. Aún faltan estudios de biocompatibilidad y de toxicidad [12].
- **Energía:** hay abundantes estudios sobre cómo los nanomateriales pueden resultar útiles en procesos que involucren transferencia y almacenamiento de energía electroquímica. En el *review* de G. Zhou et al. [13] se revisa el progreso reciente sobre las diferentes estrategias de fabricación y las características únicas que pueden aportar los nanohilos como electrodos en baterías de ion-litio, litio-azufre y ion-sodio, y también en dispositivos supercapacitores. Las propiedades estructurales de los nanohilos pueden llegar a ser útiles

para incrementar la capacidad facilitando el contacto electrodo-electrolito, o aliviar los procesos de litiación-delitiación, entre otras cosas. En el mismo trabajo se comenta que quedan aún pendientes algunos retos que giran alrededor de abaratamiento de costos de producción, la obtención de estructuras con diseños más complejos que ofrezcan nuevas opciones de funcionalidad y desempeño, y la prevención de reacciones indeseables, entre otros.

- **Sensores:** la creación de dispositivos que monitoreen y midan el mundo natural son fundamentales para los distintos sectores de la sociedad. El crecimiento de la espintrónica más ciertas propiedades particulares de cada caso han llevado a los nanohilos a ser estructuras interesantes para la fabricación de todo tipo de sensores que van desde dispositivos para medir campos magnéticos aprovechando propiedades como la magneto resistencia gigante [14, 15]; biosensores que permiten medir múltiples biomarcadores como proteínas, ADN, virus, glucosa, etc. [16]; sensores de diversas variables como presencia de gases, temperatura, pH, humedad, luz, microondas, entre otras [2, 17, 18, 19]. Estas herramientas encuentran grandes ventajas en los nanohilos por cualidades que ya hemos mencionado antes: portabilidad, bajo costo, gran área específica, gran sensibilidad, mayor densidad, propiedades magnéticas controlables, etc.
- **Remediación Ambiental:** frente a la problemática ambiental, los nanomateriales podrían tener gran repercusión como remediadores de diversas situaciones. Su reactividad y sensibilidad son grandes cualidades para adsorbentes y catalizadores; también se espera que puedan usarse como removedores de gases (SO_2 , CO , NO , etc.), de contaminantes químicos (arsénico, metales pesados, etc.) y orgánicos (por ejemplo, hidrocarburos); y además, podrían tener funciones para tratamiento de sustancias biológicas que involucren virus, bacterias y antibióticos [20]. En el campo medioambiental existe también un nuevo paradigma con los micromotores autopropulsados ya que se espera que den inicio a nuevas oportunidades para la degradación y remoción de contaminantes, aceleren la eliminación de bacterias o se combinen con sensores para la supervisión ambiental [21].
- **Otras aplicaciones:** la gran diversidad de estructuras y configuraciones de los nanohilos (tales como core-shell, segmentados, ramificados, etc.) junto con la variedad de materiales disponibles abren un abanico extenso de posibilidades de aplicación que no podríamos abarcar en este trabajo. En este último inciso comentaremos sobre algunas otras aplicaciones no menos importantes que las anteriores. Se investigan nanohilos para celdas solares [22, 23, 24]; también en fotónica con el objetivo de crear guías de onda, generar luz y fabricar sensores [25]. En este último caso, se busca la combinación con superconductores para la detección de fotones individuales y para óptica y comunicaciones cuánticas [26, 27]. Además, en el ámbito de la cuántica y la ciencia de partículas, ciertos tipos de nanohilos están siendo estudiados desde el 2012 por la posible evidencia de la existencia de fermiones de Majorana [28] propuestos en 1937 por el físico italiano Ettore Majorana.

En este trabajo pretendemos estudiar un pequeño fragmento del enorme universo que comprende a la ciencia de nanomateriales, centrándonos en fabricar y caracterizar nanohilos magnéticos bimetálicos de Fe-Ni. Estamos convencidos (y esperamos que el lector también lo esté) que estos sistemas tienen interesantes aplicaciones tecnológicas que podrían revolucionar tratamientos y dispositivos, mejorar comunicaciones, cuidar el medioambiente e incluso revelar

nuevos fenómenos físicos, por lo que vale la pena comprender a fondo el funcionamiento y las propiedades de los nanohilos. Esta investigación intenta reafirmar y corroborar algunas características del tema siguiendo trabajos y datos encontrados en la literatura. A lo largo del trabajo se presentaran las técnicas de fabricación y caracterización, junto con los resultados y conclusiones a las que se llega. Los resultados podrán darnos indicios de qué posible aplicación pueda llevarse a cabo con estos nanohilos, o por lo menos saber en qué ámbitos tienen gran potencial. Se espera que la lectura de este trabajo logre inspirar de algún modo a las investigaciones subsiguientes y que pueda aportar su (nano) granito de arena.

1.2. Organización de poros en una membrana de alúmina porosa

Desde ya hace varios años se conoce que la alúmina (óxido de aluminio) crecida bajo condiciones particulares genera una estructura porosa ordenada, de tipo “celular” [29, 30]. Sin embargo, fue el desarrollo del proceso de doble anodizado, introducido por H. Masuda et al. [31], lo que llevó a que emergieran nuevas áreas de aplicaciones en nano-ciencia debido a la excelente regularidad de poros en forma de “panal de abeja” que se consigue mediante esta técnica. Este avance permitió la obtención de membranas de óxido de aluminio anodizado (OAA) con un excelente ordenamiento hexagonal de poros cilíndricos a un costo productivo relativamente bajo.

En la sección 2.1 describiremos en detalle el método de producción electroquímica de estas membranas que pueden ser utilizadas como “moldes” dentro de los cuales se puede depositar nanohilos metálicos por electroquímica. A continuación nos concentraremos en las características geométricas de las membranas de OAA y en la descripción de cómo pueden modificarse estas características controlando las variables externas, como el voltaje aplicado y el pH de la solución o electrolito empleado.

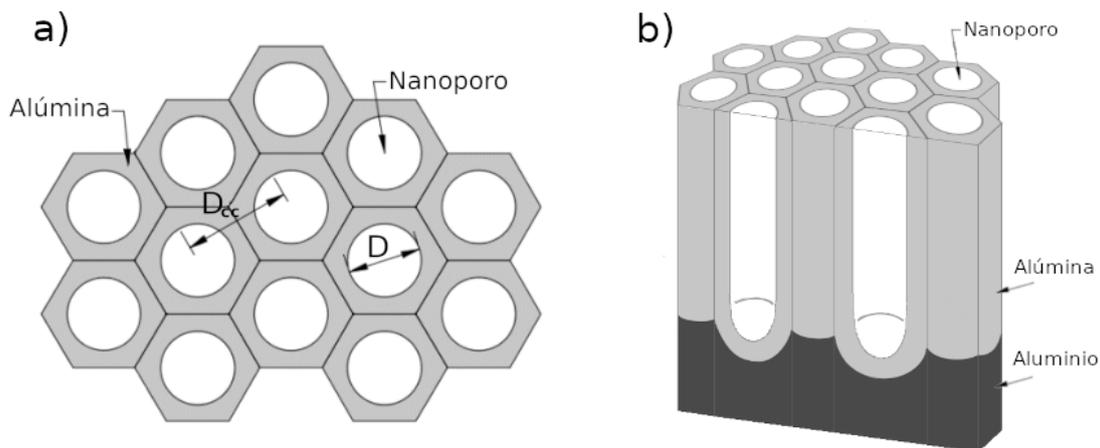


Figura 1.2: a) Esquema de una membrana de OAA vista desde arriba donde se detalla el arreglo hexagonal de poros. Se especifican la distancia entre poros D_{cc} y el diámetro de poro D . b) Esquema lateral de la membrana donde se muestran los canales cilíndricos de los poros y el sustrato de aluminio a partir del cual crece la alúmina.

En el caso idealizado en el cual la membrana de OAA hubiera crecido en condiciones per-

fectas, tendría un aspecto como el que se muestra en la Figura 1.2 donde se observan los poros de la membrana formando una red hexagonal bidimensional.

La obtención de esta estructura auto-organizada perfectamente hexagonal necesita condiciones especiales de fabricación. El trabajo de Nielsch et al. [32] explica qué debe considerarse para conseguir dicha situación y enuncia la *regla del 10 % de porosidad* que comentaremos en los siguientes párrafos.

Para comenzar podemos definir la *porosidad* como el empaquetamiento o densidad de poros en el arreglo hexagonal que viene dada por la expresión

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D}{D_{cc}} \right)^2 \quad (1.1)$$

donde D es el diámetro del poro y D_{cc} es la distancia entre poros, como se muestra en la Figura 1.2.

El trabajo de Nielsch et al. [32] mostró que para distintos electrolitos utilizados en el proceso de anodizado¹ se conseguían membranas perfectamente ordenadas a distintas escalas. Esto condujo a verificar que en todas las situaciones se mantuvo constante la relación D/D_{cc} y por lo tanto, de acuerdo a la Ecuación 1.1, también la porosidad P . El valor de P encontrado fue del 10 % y esto dió lugar a la regla mencionada, que puede resumirse en que esencialmente, controlando los parámetros D y D_{cc} es posible fabricar membranas con la porosidad que uno desee.

Diversos trabajos han demostrado experimentalmente, para los electrolitos más usuales (ácido oxálico [33, 34], ácido sulfúrico [35] y ácido fosfórico [36]), que la relación entre la distancia entre poros D_{cc} y el voltaje de anodizado U sigue una relación lineal de la forma

$$D_{cc} = kU \quad (1.2)$$

con k alrededor de los 2,5 nm/V.

Por otro lado, el diámetro de poro D es más sensible a otras variables: sigue una relación lineal con el potencial de anodizado U al igual que la distancia entre poros, pero la constante de proporcionalidad depende de la temperatura y del tiempo de anodizado [33, 34]. Además, el pH del electrolito, y por ende la concentración del ácido, también modifica el diámetro de poro [32].

Las condiciones asociadas a D combinadas con la regla de porosidad y la Ecuación 1.2 definen potenciales críticos de auto-organización U_{ao} para cada electrolito. Trabajos como los de Ono et al. [37, 38] muestran cómo estos voltajes U_{ao} inducen el máximo ordenamiento en la membrana ya que son responsables de generar las máximas densidades de corriente sin provocar otros efectos electroquímicos.

En estos estudios se sugiere que el tiempo de anodizado es importante para el crecimiento de la estructura de dominios de poros y que puede ser optimizado para conseguir los máximos tamaños de dominio posibles.

¹Si el lector necesita conocer o refrescar este concepto puede dirigirse a la sección 2.1.4.

1.3. Conceptos de magnetismo y aproximaciones teóricas para nanohilos

En esta sección revisaremos brevemente algunos aspectos del magnetismo y cómo se los aplica a nivel mesoscópico ya que las escalas de los sistemas que se estudiaron para este trabajo están entre los micro- y los nano-metros. También se presentarán algunos modelos simples para visualizar el ordenamiento magnético dentro de los nanohilos, que permitirán mayor comprensión de los resultados experimentales presentados más adelante.

1.3.1. Micromagnetismo

En la teoría micromagnética se hace una aproximación en la que se considera al medio continuo ignorando la estructura atómica y suponiendo que la magnetización del material $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ es una función suave.

Por otra parte, en el marco de la termodinámica, un potencial apropiado para la descripción de los sistemas magnéticos es el potencial de Gibbs, ya que generalmente las variables experimentales que pueden ser controladas en el laboratorio son la temperatura T del medio en el que se encuentra el sistema y el campo magnético \mathbf{H} aplicado:

$$G = \int (u - sT - \mu_o \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}) dV \quad (1.3)$$

donde u es la densidad de energía interna, s es la entropía por unidad de volumen, μ_o es la permeabilidad del vacío y la integral se realiza sobre el volumen V del material.

Para que el sistema alcance el equilibrio debe recorrer las distintas configuraciones que le permitan minimizar su energía libre G la cual será un funcional de la magnetización \mathbf{M} . Este proceso conduce a la competencia de diferentes interacciones magnéticas que dictaminarán cómo se distribuirá \mathbf{M} en el material.

Una propuesta que logró ayudar a la comprensión y reducir la complejidad del problema a un nivel más manejable fue la idea de la existencia de dominios magnéticos. Estos dominios son regiones macroscópicas del material donde \mathbf{M} se mantiene uniforme y que están separadas entre sí por zonas de transición llamadas paredes de dominio, como se esquematiza en la Figura 1.3. La hipótesis de la existencia de estas estructuras magnéticas se la debemos a Pierre Weiss, quien las propuso en 1907 y que actualmente está respaldada por observaciones, por lo que no son un mero artilugio de simplificación. Por ejemplo, el lector puede revisar este *Topical Review* [39] sobre microscopía magneto-óptica, una de las técnicas más destacadas para la visualización de distribuciones de magnetización.

La formación de dominios genera estados de baja energía que son consecuencia de las distintas energías involucradas, algunas de las cuales actúan a nivel local mientras que otras actúan por regiones o no localmente.

Las energías que siempre están presentes en un ferromagneto son la energía de intercambio ε_{ex} , la anisotropía magnetocristalina ε_a y la energía magnetostática ε_{ms} . También se tiene la energía Zeeman ε_z debida a la interacción con un campo externo (el último término de la Ecuación 1.3). Existen también la energía magnetoelástica ε_{me} y la energía asociada a las tensiones ε_t , pero no daremos mucha importancia a estas dos últimas en este trabajo.

La energía magnética total puede resumirse en la siguiente expresión:

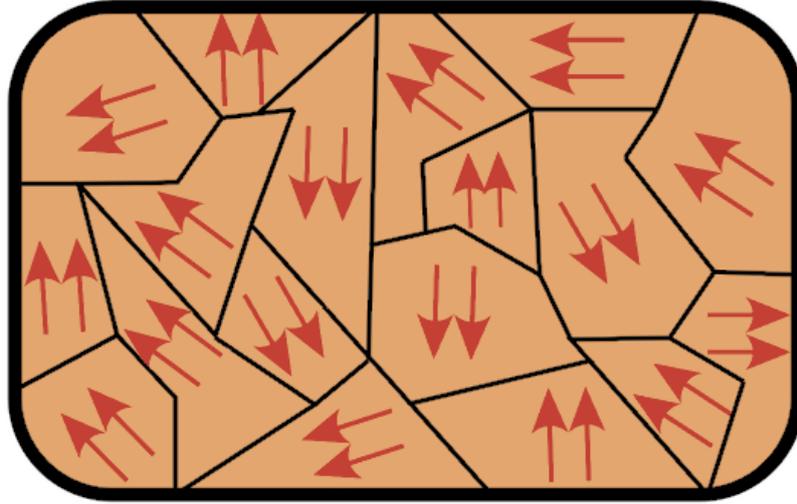


Figura 1.3: Representación de un material dividido en dominios magnéticos. Las flechas indican la dirección en que apunta la magnetización en cada dominio y las líneas negras representan las paredes o zonas en que cambia la dirección.

$$\varepsilon = \varepsilon_{ex} + \varepsilon_a + \varepsilon_{ms} + \varepsilon_z + \varepsilon_{me} + \varepsilon_t \quad (1.4)$$

Todas estas contribuciones magnéticas se encuentran bien detalladas en la literatura [40, 41, 42, 43, 44] y a continuación describiremos brevemente de qué trata cada una.

Energía de intercambio

Para entender el funcionamiento del magnetismo en los sólidos hay que comprender como la interacción coulombiana en conjunto con el principio de exclusión de Pauli actúan sobre los electrones de átomos vecinos. Estos efectos combinados provocan que los electrones tiendan a alinear sus espines de manera paralela o de manera antiparalela dando lugar al ferromagnetismo o al antiferromagnetismo, respectivamente, como se ilustra en la Figura 1.4. A este fenómeno en el que la orientación de los espines condiciona la atracción/repulsión coulombiana se le denomina interacción de intercambio y existen tres contribuciones mayoritarias para electrones localizados (ver [45]):

1. Interacción antiferromagnética fuerte a corta distancia, debido a repulsión entre electrones con dependencia de espín;
2. Interacción ferromagnética moderada, debido a atracción entre electrones y núcleos con dependencia de espín;
3. Interacción ferromagnética débil a larga distancia, debido a repulsión entre electrones con dependencia de espín.

Además de estas interacciones existen algunas otras más débiles como la interacción de Dzyaloshinskii–Moriya o la Bicuadrática (ver [42]) y también ocurren interacciones de intercambio entre electrones localizados y no localizados (de conducción). No entraremos en detalles en la comprensión de todas estas interacciones de intercambio pero sí presentaremos el hamiltoniano

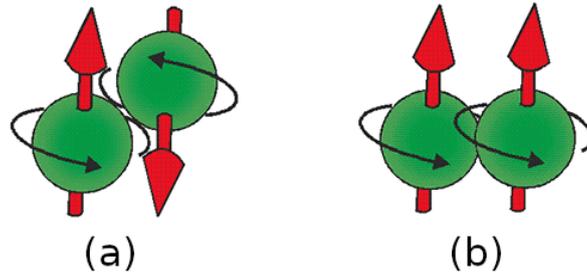


Figura 1.4: (a) Espines antiparalelos (antiferromagnetismo). (b) Espines paralelos (ferromagnetismo).

de Heisenberg, un modelo de interacción espín-espín que, si bien no es el hamiltoniano real del sistema, logra explicar la energía de intercambio en casos simples.

Para los sitios atómicos i, j el hamiltoniano de Heisenberg es:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.5)$$

donde $S_{i,j}$ son los respectivos espines de cada sitio atómico y J_{ij} es un coeficiente de intercambio, tal que si $J_{ij} > 0$ se favorecen los espines paralelos (ferromagnetismo) mientras que si $J_{ij} < 0$ se favorecen los espines antiparalelos (antiferromagnetismo).

Para los fines de este trabajo sólo será necesario presentar una aproximación macroscópica que usualmente se realiza (por ejemplo, ver [41]) en la que se considera sólo interacción entre primeros vecinos (pv) y que en ciertos casos, también se puede asumir que la interacción entre éstos es la misma por lo que J_{ij} es la misma para todos. En una aproximación semiclásica en la que se considera a los espines como vectores con un ángulo θ_{ij} entre ellos, la energía de intercambio resulta:

$$\varepsilon_{ex} = -2JS^2 \sum_{i>j}^{pv} \cos \theta_{ij}. \quad (1.6)$$

Luego, llevando esta expresión a variables continuas, se la puede expresar en términos de la magnetización \mathbf{M} , quedando:

$$\varepsilon_{ex} = \int A \left(\frac{\nabla \mathbf{M}}{M_s} \right)^2 dV \quad (1.7)$$

donde M_s es la magnetización de saturación y $A \equiv S^2 Jz/a_o$ es la constante de intercambio, definida con el número de primeros vecinos z y el parámetro de red a_o .

Notemos que la contribución de la energía de intercambio a la energía magnética total se debe a la variación de \mathbf{M} dentro del material, que es equivalente a pensar que la energía aumenta cuando los espines atómicos no están alineados entre sí. La constante de intercambio es el parámetro característico de esta energía ya que su valor está asociado con la intensidad del acople entre espines y su signo determina si el material es ferromagnético o antiferromagnético. Además, esta constante está relacionada con la temperatura de Curie del material, es decir, la temperatura de transición entre el estado ferromagnético y el paramagnético.

Energía magnetostática

También conocida como *self-energy* o como energía dipolar, la energía magnetostática representa la energía almacenada debido a la interacción de los momentos magnéticos del material con su propio campo \mathbf{H}_d , o en una mirada mesoscópica, la interacción de \mathbf{M} con \mathbf{H}_d .

El campo propio del sistema \mathbf{H}_d surge a partir de la magnetización del material, más precisamente, se obtiene que las fuentes del campo vienen dadas por la divergencia de la magnetización, es decir, $\nabla \cdot \mathbf{H} = -\nabla \cdot \mathbf{M}$. En particular, la divergencia de la magnetización es distinta de cero en las discontinuidades en las superficies del sistema. Esto nos lleva a imaginar densidades de cargas magnéticas presentes en estas superficies que funcionan a modo de fuentes y sumideros de campo. Con esta representación es inmediato ver que el campo \mathbf{H}_d siempre es opuesto a \mathbf{M} dentro del material por lo que recibe el nombre de *campo demagnetizante*. En la Figura 1.5 se ilustran estos conceptos.

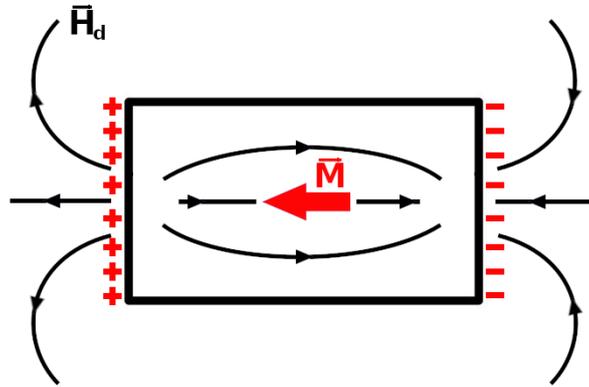


Figura 1.5: Ejemplo de una barra ferromagnética con \mathbf{M} uniforme. En los bordes se representan las cargas magnéticas imaginarias, fuentes del campo \mathbf{H}_d .

Como vimos que la existencia de \mathbf{H}_d depende fuertemente de los bordes del material, a la energía magnetostática también se la interpreta como una anisotropía de forma. Por eso se define el tensor demagnetizante \mathcal{N} que depende de la forma de la muestra y de la dirección de la magnetización. Con este tensor se define al campo demagnetizante como

$$\mathbf{H}_d = -\mathcal{N}\mathbf{M}. \quad (1.8)$$

Es muy común utilizar sólo los elementos de la diagonal $N_i = \mathcal{N}_{ii}$ para calcular valores aproximados del campo interno en geometrías simples como pueden ser cilindros o barras.

Anisotropía magnetocrystalina

Por definición la anisotropía es la propiedad según la cual diversas características de un sistema dependen de la dirección en la cual se observe. La anisotropía magnética es la que nos concierne en los materiales estudiados en este trabajo, siendo variados los orígenes de esta propiedad, de los cuales podemos nombrar la anisotropía de superficie, la anisotropía asociada al intercambio, la anisotropía magnetoelástica e inclusive la anisotropía de forma que comentamos más arriba y que por su importancia se trata aparte. En esta sección hablaremos sobre una anisotropía que siempre está presente en los materiales magnéticos: la anisotropía magnetocrystalina.

Como su nombre sugiere, la propiedad anisotrópica la genera la misma estructura cristalina del material, es decir, la disposición periódica de los átomos privilegia ciertas direcciones dentro del sistema en las cuales \mathbf{M} tenderá a alinearse, conocidas como *easy axes* o ejes de fácil magnetización.

El tipo de estructura cristalina que tenga la muestra (hexagonal, cúbica, etc.) determinará las direcciones fáciles, pero la realidad es que un material está compuesto por múltiples cristalitas² cada uno con sus propias direcciones privilegiadas y a su vez estos cristalitas pueden dividirse en varios dominios magnéticos fruto de la competencia entre las energías de anisotropía y de intercambio. El sistema tendrá multitud de regiones con su propia \mathbf{M} por lo que al final habrá una magnetización neta total en alguna dirección de la muestra que no necesariamente coincidirá con un eje fácil.

Teniendo en mente lo anterior, la energía de anisotropía magnetocristalina se expresa en términos de la orientación de \mathbf{M} respecto de las direcciones fáciles, aumentando cuanto más lejos esté la magnetización de estas direcciones. Típicamente, esta energía se expresa en coordenadas esféricas donde los ángulos (θ, ϕ) indican la dirección de \mathbf{M} .

Para las estructuras cristalinas hexagonales (anisotropía uniaxial) y cúbicas las expresiones en coordenadas esféricas son series de potencia de la forma

$$\varepsilon_a^{hex} = \int [K_1 \text{sen}^2 \theta + K_2 \text{sen}^4 \theta + \dots] dV \quad (1.9)$$

$$\varepsilon_a^{cub} = \int [K_1(\text{sen}^4 \theta \cos^2 \phi \text{sen}^2 \theta + \cos^2 \theta \text{sen}^2 \theta) + K_2(\text{sen}^2 \theta \cos \theta \text{sen} \phi \cos \phi)^2 + \dots] dV \quad (1.10)$$

donde K_1 y K_2 son las constantes de anisotropía características del material.

A primer orden, tanto para anisotropías uniaxiales como cúbicas, el término asociado a la constante de anisotropía K_1 es el más representativo de la influencia de esta energía en el sistema. En la Figura 1.6 se muestran superficies equipotenciales de ambas energías de anisotropía magnetocristalina.

Las constantes magnetocristalinas son en general muy dependientes de la temperatura en la mayoría de los materiales, pudiendo variar en un orden de magnitud e incluso en signo, al enfriar o calentar el sistema, haciendo que esta propiedad resulte interesante a la hora de diseñar materiales inteligentes.

Energía Zeeman

Similar a la energía magnetostática, la energía Zeeman también corresponde a la interacción de los momentos magnéticos con un campo pero cuando éste es externo al sistema. Esta energía

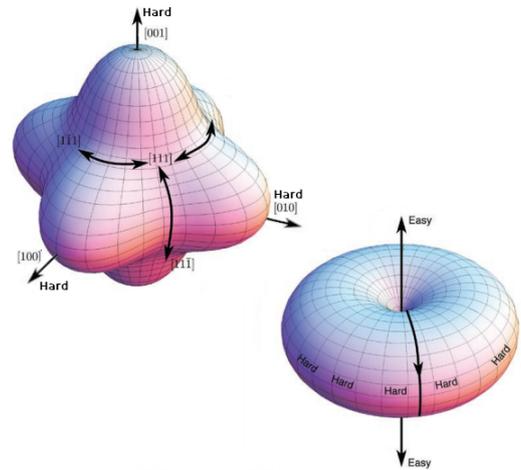


Figura 1.6: Ejemplos de superficies energéticas de la anisotropía magnetocristalina a primer orden. Arriba: sistema cristalino cúbico con $K_1 < 0$. Abajo: anisotropía uniaxial, por ejemplo los sistemas cristalinos hexagonales, con $K_1 > 0$.

²En la sección 2.3.2 se puede leer una descripción detallada de este concepto.

es fundamental para comprender los procesos de magnetización de los materiales (movimiento de paredes de dominio, rotación de la magnetización, etc.) y por ende es responsable de los ciclos de histéresis en los materiales magnéticos.

Longitudes características y dimensión de los sistemas magnéticos

Al expandir la Ecuación 1.4 introduciendo explícitamente las energías en función de \mathbf{M} se pueden definir algunas cantidades magnéticas interesantes como las longitudes características que representan una escala espacial para la cual cierta energía magnética domina sobre la otra. Esto es de gran utilidad para lograr comprender el comportamiento que tendrá \mathbf{M} dentro del material sin necesidad de minimizar G de forma analítica.

Además, estas cantidades contribuyen a entender la organización de los dominios magnéticos y propiedades macroscópicas como por ejemplo la dureza magnética del material.

A continuación introducimos los parámetros más relevantes:

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_o M_s^2}} \quad ; \quad \kappa = \frac{2|K_1|}{\mu_o M_s^2} \quad ; \quad l_w = \sqrt{\frac{A}{|K_1|}} = \frac{l_{ex}}{\sqrt{\kappa}} \quad (1.11)$$

La longitud de intercambio l_{ex} representa la escala espacial por debajo de la cual la energía de intercambio domina sobre los efectos magnetostáticos.

El valor adimensional κ es conocido como parámetro de dureza ya que compara la importancia relativa entre la anisotropía magnetocristalina y la energía magnetostática.

Por último, el parámetro de ancho de pared de dominio l_w relaciona la anisotropía magnetocristalina con la energía de intercambio y, como su nombre lo indica, está relacionado con las zonas de transición entre dominios magnéticos.

1.3.2. Ciclos de histéresis o lazos M-H

Al hablar de magnetismo se pueden definir usualmente tres tipos de comportamientos según cual sea el ordenamiento de los momentos magnéticos del material. Si estos momentos no interactúan entre sí y se orientan de forma aleatoria da como resultado magnetización neta igual a cero, mientras que si los momentos cooperan entre sí y se alinean parcialmente entonces se genera una magnetización distinta de cero, por lo menos de forma local. La primera situación corresponde al llamado *magnetismo débil* mientras que la segunda se relaciona con el ferro-antiferromagnetismo.

El magnetismo débil comprende dos comportamientos que pueden ser descritos a través de una susceptibilidad magnética χ_m que relaciona el campo magnético aplicado \mathbf{H} con la magnetización \mathbf{M} que éste induce en el material:

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}. \quad (1.12)$$

Cuando $\chi_m > 0$ hablamos de *paramagnetismo* mientras que si $\chi_m < 0$ nos referimos a *diámagnetismo*. Notemos que en ambos casos $\mathbf{M} = 0$ cuando no hay campo aplicado. Normalmente los valores de χ_m están alrededor de $\pm 10^{-4} \sim 10^{-6}$. En la Figura 1.7 a) se muestran estos comportamientos.

Por otra parte, el ferro-antiferromagnetismo se caracteriza por ser mucho más fuerte que los otros tipos de ordenamientos magnéticos y por no tener un comportamiento lineal como el de

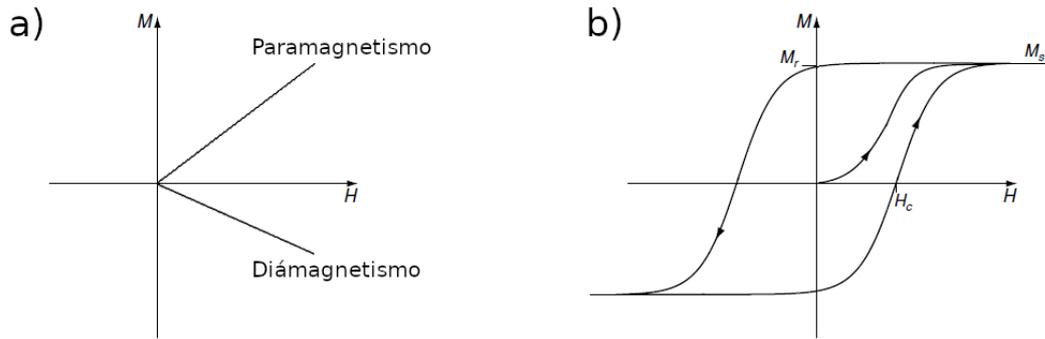


Figura 1.7: En la imagen (a) se muestran las respuestas lineales paramagnética y diámagnética. En (b) se observa un ciclo de histéresis con sus principales características: coercitividad H_c , remanencia M_r y saturación M_s .

la Ecuación 1.12, ya que el ordenamiento de los momentos magnéticos a través de la energía de intercambio y la consecuente formación de dominios permite magnetizaciones espontáneas, que son amplificadas y reorientadas al aplicar campo externo, dando lugar a una alta magnetización neta \mathbf{M} que se esquematiza en la Figura 1.7 b).

Si bien todos los materiales tienen una respuesta magnética a un campo aplicado \mathbf{H} , por lo general suele referirse por *histéresis* a la respuesta no lineal e irreversible que presentan los ferromagnetos. Estos ciclos M - H fueron denominados de esta manera por James Ewing en 1881 y aportan información fundamental acerca de las características magnéticas del sistema. Si uno observa la Figura 1.7 b), se pueden ver tres cantidades que se destacan: la magnetización de saturación M_s , a la cual se llega cuando todos los momentos magnéticos del material se alinean con el campo externo \mathbf{H} ; la magnetización remanente o remanencia M_r , correspondiente a la magnetización neta que permanece en el material cuando no hay campo aplicado; y la coercitividad H_c , nombre que se le da al campo magnético que se necesita para revertir la magnetización y devolverla a cero.

La magnetización de saturación M_s proporciona información acerca de propiedades magnéticas intrínsecas de los elementos que componen el material, mientras que la remanencia M_r y la coercitividad H_c son cantidades extrínsecas que dependen de ciertas particularidades del sistema como pueden ser la estructura, los defectos o incluso el camino recorrido en el ciclo de histéresis; ambas cantidades se relacionan con la dureza magnética del material, la dificultad de magnetización y con los ejes de fácil magnetización.

El campo de saturación H_s asociado al valor de campo magnético para el cual el material alcanza la magnetización de saturación M_s es una cantidad interesante de medir, sobre todo cuando se lo observa en el eje duro de magnetización ya que se relaciona con la intensidad de la anisotropía magnetocristalina K_1 .

Otro detalle importante que puede observarse en los ciclos de histéresis es su forma ya que está íntimamente relacionada con el campo demagnetizante \mathbf{H}_d y a su vez con el tensor demagnetizante \mathcal{N} . Haciendo un cálculo similar al de O'Handley, p. 39 [41], se puede ver que la "inclinación" del ciclo de histéresis tiene una pendiente α que puede expresarse como

$$\alpha = \frac{1}{N} \quad (1.13)$$

donde N es el factor demagnetizante en la dirección del campo aplicado \mathbf{H} . En la Figura 1.8 se muestra un gráfico esclarecedor.

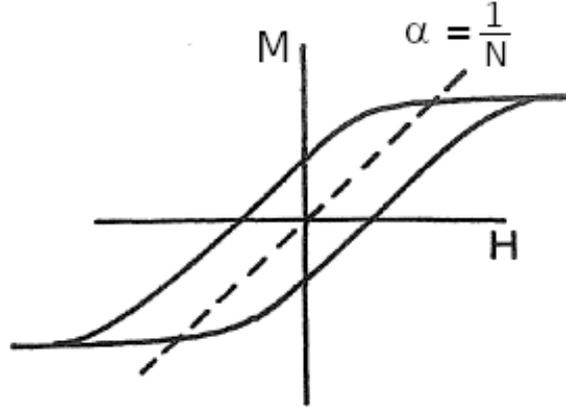


Figura 1.8: Relación entre la forma del lazo de histéresis con el factor demagnetizante.

En la Ecuación 1.12 se introdujo la susceptibilidad magnética como una constante de proporcionalidad entre \mathbf{M} y \mathbf{H} . Sin embargo, para los materiales ferro-antiferromagnéticos vimos que sus curvas magnéticas no tienen una relación tan simple; pero aún así, se puede estudiar la sensibilidad de la magnetización al campo aplicado en estos materiales definiendo la *susceptibilidad diferencial* como

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}, \quad (1.14)$$

con la cual se pueden analizar las distribuciones de campos de inversión para los que el sistema revierte o alinea (según aumente o disminuya \mathbf{H}) sus momentos magnéticos. Generalmente, los picos de susceptibilidad se centran alrededor del campo coercitivo H_c ya que es el valor de campo magnético para el cual se ha producido la inversión de la magnetización en un gran volumen del ferromagneto.

1.3.3. Estructura magnética de un nanohilo

Incluso en cilindros de diámetros del orden de los nanómetros, como los nanohilos individuales que se estudian en este trabajo, las dimensiones permiten la formación de defectos y bordes de granos, por lo que esperamos que los nanohilos sean policristalinos y no una estructura perfecta de monocristal. ¿Pero qué sucede con los dominios magnéticos? En principio, los dominios magnéticos no tienen por qué ser del tamaño de los granos del material ni estar localizados en éstos ya que muchos factores energéticos vistos anteriormente pueden influir por lo que podríamos tener varios dominios dentro de un sólo grano o al contrario, dominios que abarquen varios granos.

Una posibilidad es que el nanohilo entero sea un único dominio también; y se pueden hacer algunas aproximaciones para tener una idea de qué estructura magnética adoptaría este sistema.

Aproximación mediante un elipsoide

Cuando hablamos de la energía magnetostática en la sección 1.3.1 introdujimos el tensor demagnetizante \mathcal{N} que depende principalmente de la forma del ferromagneto. Sin embargo, calcular \mathcal{N} para cualquier geometría es complicado por lo que usualmente se utilizan geometrías simples y luego se aproxima a la forma deseada.

Una geometría apropiada es el elipsoide ya que éste posee \mathbf{M} uniforme y las componentes no nulas de \mathcal{N} son únicamente las de la diagonal. Estas componentes, que denotamos N_i , se llaman factores demagnetizantes.

Como los nanohilos tienen forma cilíndrica es posible aproximarlos mediante elipsoides proladados (alargados) como se muestra en la Figura 1.9. Este tipo de elipsoide tiene un semieje mayor de tamaño c y dos semiejes menores iguales de tamaño a cuyos factores demagnetizantes vienen dados por

$$N_c = \frac{1}{s^2 - 1} \left[\frac{s}{2\sqrt{s^2 - 1}} \ln \left(\frac{s + \sqrt{s^2 - 1}}{s - \sqrt{s^2 - 1}} \right) - 1 \right] \quad (1.15)$$

$$N_a = \frac{s}{s^2 - 1} \left[s - \frac{1}{2\sqrt{s^2 - 1}} \ln \left(\frac{s + \sqrt{s^2 - 1}}{s - \sqrt{s^2 - 1}} \right) \right] \quad (1.16)$$

donde $s = c/a$ es la relación de aspecto del elipsoide.

Generalmente los nanohilos tienen una relación de aspecto $A_r = L/D$ (donde L es la longitud y D es el diámetro de los nanohilos) muy grande por lo que deberíamos esperar que $N_c \approx 0$ ya que en la dirección del eje mayor los bordes del sistema están muy alejados entre sí. En la dirección transversal deberíamos esperar que $N_a \approx 1/2$ ya que el tensor demagnetizante cumple $Tr(\mathcal{N}) = 1$.

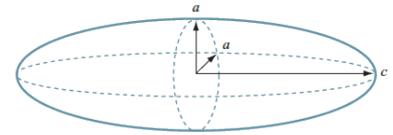


Figura 1.9: Elipsoide proladado.

Seguendo el trabajo de Sun et al. [46], se puede definir un radio crítico r_{sd} correspondiente al semieje menor del elipsoide a partir del cual un nanohilo deja de comportarse como un único dominio magnético y pasa a preferir la configuración de múltiples dominios, es decir, el sistema es energéticamente favorable para la formación de paredes de dominio.

Este radio viene dado por la expresión

$$r_{sd}^2 = \frac{3l_{ex}^2}{N_c} \ln \left(\frac{2r_{sd}}{a_o} - 1 \right) \quad (1.17)$$

donde N_c es el factor demagnetizante en la dirección del eje mayor, l_{ex} es la longitud de intercambio y a_o es el parámetro de red.

Como se puede ver, la Ecuación 1.17 es trascendental por lo que una manera simple de estimar r_{sd} sería graficando ambos lados de la ecuación para ver la intersección.

Aproximación de dominios esféricos

Más arriba hemos visto que un nanohilo puede ser un único dominio o multidominio. Nos concentraremos en esta última configuración ya que es la que nuestras muestras deberían presentar, dado que el radio de los nanohilos estudiados cumple $r > r_{sd}$.

Ya que es complejo determinar de qué manera se acomodarían los dominios magnéticos dentro de un nanohilo podemos pensar, como primera aproximación al problema, que tenemos un cilindro formado por dominios esféricos todos iguales que en principio no tienen interacción entre ellos. En la Figura 1.10 se muestra un esquema de esta situación ideal.

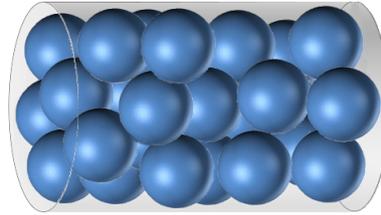


Figura 1.10: Modelo de dominios magnéticos esféricos para un nanohilo.

Con este modelo es más sencillo aplicar un procedimiento de minimización de la energía concentrándonos sólo en una de las esferas; además asumiremos que no hay campo aplicado ya que nuestro interés, por el momento, es el equilibrio interno sin ningún campo externo.

Entonces las energías más importantes que competirán serán la magnetostática ε_{ms} , la de intercambio ε_{ex} y la anisotropía magnetocristalina ε_a . Siguiendo el mismo análisis que varios libros de texto (en particular [40, 44]), se pueden pensar tres configuraciones razonables como posibles candidatas para minimizar la energía magnética, y están representadas en la Figura 1.11. La configuración (a) corresponde a magnetización uniforme dentro del dominio, la (b) a estructura de dominios con pared y la (c) a una estructura de vórtice.

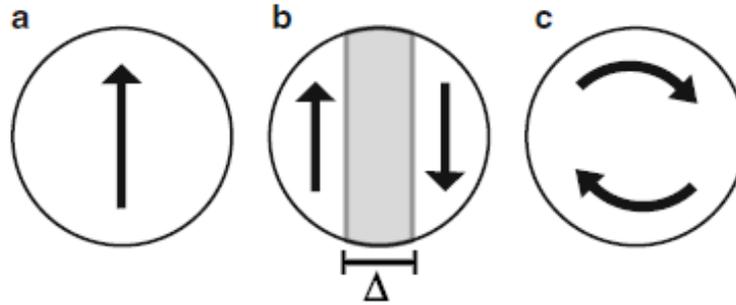


Figura 1.11: Posibles configuraciones para dominios magnéticos esféricos.

Es posible (ver páginas 64-65 de [40] o 173-175 de [44]) llegar a las expresiones de energía para cada configuración teniendo presente que en (a) hay que minimizar energía magnetostática despreciando los otros términos mientras que en (b) y (c) se considera una competencia entre las energías de anisotropía magnetocristalina e intercambio.

Las ecuaciones para la energía reducida g en cada caso resultan:

$$g_a = \frac{1}{6} \quad ; \quad g_b = \frac{2l_{ex}\sqrt{\kappa}}{R} \quad ; \quad g_c = \frac{2l_{ex}^2}{R^2} + \frac{\kappa}{2} \quad (1.18)$$

que han sido llevadas a cantidades adimensionales al dividir la energía G por $\mu_o M_s^2 V$. Acá l_{ex} es la longitud de intercambio, κ es el parámetro de dureza (definidos en la Ecuación 1.11) y, R y V son el radio y el volumen de la esfera, respectivamente. Además, se obtiene que el espesor de pared de dominio es $\Delta = 4l_w$ (ver Figura 1.11), donde l_w es el parámetro de ancho de pared de dominio.

Interacciones dipolares entre nanohilos

Hasta ahora, los modelos que hemos presentado describen el comportamiento magnético de un único nanohilo, pero la realidad es que las muestras que se estudian generalmente corresponden a miles de nanohilos que pueden estar o no en un arreglo ordenado ya que, o bien es muy difícil aislar uno y estudiarlo o bien porque la utilidad tecnológica que se busca requiere un objeto macroscópico formado por muchas de estas unidades. Entonces, es difícil imaginar que cada nanohilo sea independiente y que no perciba los efectos de los nanohilos vecinos. Por eso, para entender cómo se magnetizan estos conjuntos es adecuado inspeccionar qué interacciones gobiernan a estas escalas.

Cuando dos sistemas magnéticos están lo suficientemente alejados como para que las interacciones de intercambio no tengan efecto entre ellos (generalmente distancias mayores a l_{ex}), entonces el único nexo que queda entre estos sistemas es a través de sus campos magnéticos externos (o *stray fields*), es decir los campos demagnetizantes fuera de sus volúmenes. Los elementos magnéticos de un material actúan como dipolos que interactúan con los del otro dando lugar a la *interacción dipolar*, acoplamiento que favorece el alineamiento de estos elementos magnéticos según la distribución que tengan en los sistemas.

Los nanohilos generan campos dispersos dentro de la membrana que los contiene, lo que provoca un acople magnético dipolar que se verá afectado principalmente por la porosidad del arreglo y por la magnitud y dirección del campo aplicado.

Los trabajos de Encinas-Oropesa et al. [47, 48] y el de Zhan et al. [49] desarrollan muy bien este tema presentando resultados experimentales y proponiendo algunos modelos de campo dipolar. Aquí simplemente destacaremos lo esencial de la interacción dipolar entre nanohilos, basados en lo que obtuvieron estos investigadores.

La porosidad de la membrana P es fundamental en la interacción dipolar ya que se encuentra que a bajas porosidades ($P \sim 4\%$) los nanohilos se comportan como sistemas prácticamente aislados mientras que a medida que la porosidad aumenta la dependencia entre nanohilos es tan grande que el sistema llega a perder la anisotropía en la dirección de los ejes de los nanohilos, convirtiéndose en un material que alcanza la misma remanencia magnética tanto si el campo aplicado es paralelo o perpendicular a los nanohilos. Aún más, para altas porosidades ($P > 35\%$) se logra que el arreglo de nanohilos invierta su anisotropía adoptando el eje fácil de magnetización en la dirección perpendicular a los nanohilos.

Mediciones de resonancia ferromagnética (Encinas-Oropesa et al. [47, 48]) y modelos teóricos como el de Zhan et al. [49] sugieren que para campos aplicados menores al de saturación, la fragmentación de los nanohilos en dominios magnéticos debería reducir casi a cero la interacción dipolar ya que el sistema tiende a minimizar el campo externo; pero también se observa que los nanohilos magnetizados en la dirección de su eje tampoco aportan campos dipolares importantes, sobre todo si la relación de aspecto A_r es grande, porque las densidades de carga sólo aparecen en las puntas del nanohilo generando campos débiles en las zonas alejadas, como por ejemplo en el centro del nanohilo.

Por lo tanto, los campos dipolares más fuertes aparecen cuando hay saturación de la magnetización en la dirección perpendicular al eje longitudinal de los nanohilos.

Los trabajos mencionados descartan en sus modelos la anisotropía magnetocristalina suponiendo que la anisotropía de forma es más importante y parecen describir bien el campo dipolar para arreglos de nanohilos de Ni, Fe y Fe-Ni que son los de mayor interés para este trabajo.

Mecanismos de inversión de la magnetización en nanohilos

Se ha discutido mediante modelos muy simples la idea fundamental de que los nanohilos son estructuras tanto multidomino como policristalinas que interactúan entre sí a través de interacciones dipolares.

Para completar el esquema magnético de un arreglo de nanohilos hace falta introducir los mecanismos (o modos) de inversión de la magnetización (MIM), que son modelos teóricos que intentan describir el proceso que domina la forma en la que los momentos magnéticos se reorientan dentro del material cuando están bajo la acción de un campo externo.

Actualmente, estos mecanismos son extensamente estudiados en nanohilos magnéticos [50] y se han desarrollado varias descripciones útiles para contrastar con los datos experimentales.

Dentro de los MIM existen los modos deslocalizados o globales, en los cuales todos los momentos magnéticos tienden a invertirse simultáneamente; y los modos localizados o de nucleación y propagación en los que pequeños volúmenes del material se revierten y comienzan a crecer mediante propagación de paredes de dominio. Dentro de los MIM deslocalizados los más importantes son el mecanismo de rotación coherente (C) introducido por E. C. Stoner y E. P. Wohlfarth [51] en 1948 y la inversión por *curling* (R) calculada por primera vez por A. Aharoni [52] en 1997. Luego, los modos localizados se han conseguido mediante adaptaciones de los deslocalizados (por lo menos para el caso de los nanohilos): el mecanismo de nucleación y propagación de una pared de dominio transversal (T) fue obtenido por Escrig et al. [53] en 2008 suponiendo que el núcleo efectivo calculado por Landeros et al. [54] en 2007 se invertía por rotación coherente; el otro modo, conocido como inversión por vórtice (V) corresponde a la versión localizada del curling y fue calculado por Albrecht et al. [55] en 2011. La Figura 1.12 esquematiza tres de los mecanismos de magnetización presentados.

Por lo general, los mecanismos deslocalizados podrían funcionar sólo en nanohilos uniformes, homogéneos y/o mono-cristalinos cuya relación de aspecto sea baja. Estas características rara vez se consiguen, por lo que la policristalinidad e inhomogeneidades de los nanohilos inducen mecanismos localizados, es decir, los bordes de grano, los defectos del material, las variaciones en el diámetro del hilo y las características geométricas, tales como las puntas de los nanohilos, generan sitios adecuados para la nucleación dentro del sistema [50, 56]. La localización de estos núcleos puede ocurrir a través de comportamientos cooperativos o no cooperativos según las características magnéticas y estructurales de los nanohilos; Skomski et al. [57] describen cualitativamente las distintas situaciones mediante un diagrama de fases.

Los MIM son responsables de controlar la coercitividad de los nanohilos; en este trabajo, se hará mayor enfoque en los mecanismos de nucleación transversal (T) y de vórtice (V) que ya han sido probados en varios arreglos de nanohilos [50, 55] dando resultados satisfactorios para

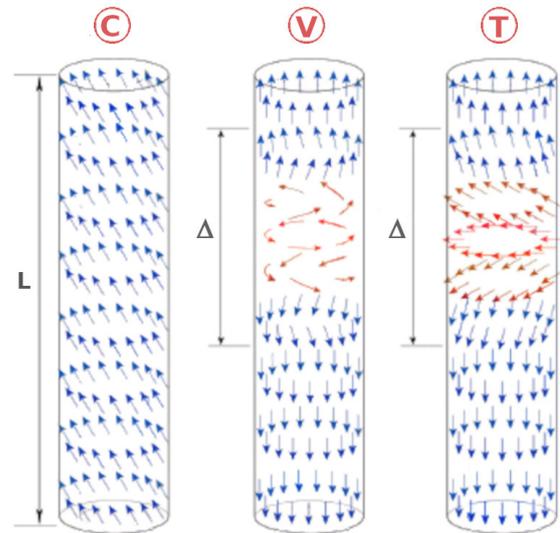


Figura 1.12: Esquematización de cómo se invertirían los momentos magnéticos para el modo coherente (C), el de vórtice (V) y el transversal (T).

describir la coercitividad en función de la orientación del campo externo. En varios casos se ha introducido una corrección debido a la interacción dipolar de la cual ya se ha discutido su importancia en la sección anterior.

Más adelante se mostrará que el único modelo utilizado en este trabajo es el de vórtice, por lo que sólo éste será presentado de manera formal.

Siguiendo los trabajos de Viqueira et al. [50] y Meneses et al. [58] la coercitividad H_c en función del ángulo θ dada por el modelo de vórtice es:

$$\mu_o H_c^{(V)}(\theta) = \mu_o \frac{2K_{eff}}{M_s} \frac{(n_{\parallel} - s)(n_{\perp} - s)}{\sqrt{(n_{\parallel} - s)^2 \sin^2 \theta + (n_{\perp} - s)^2 \cos^2 \theta}} - N_{eff} M_s \quad (1.19)$$

donde $s = 4kl_{ex}^2/D^2$, l_{ex} es la longitud de intercambio, D es el diámetro del nanohilo, k es una constante que depende de la geometría del núcleo de inversión, M_s es la magnetización de saturación (en teslas), K_{eff} es la constante de anisotropía efectiva, N_{eff} es el factor demagnetizante efectivo asociado a la interacción dipolar y n_{\parallel} y n_{\perp} son los factores demagnetizantes paralelo y perpendicular, respectivamente, del núcleo de inversión.

Capítulo 2

Métodos experimentales

2.1. Fabricación de membranas de OAA

En el ámbito científico enfocado en la fabricación y estudio de nano-materiales se han desarrollado diversas técnicas para la síntesis de nanohilos, como pueden ser la micro/nanolitografía, la deposición por medio de haces moleculares o vapor, nucleación en polioles líquidos, entre otras [9, 59]. En este trabajo se optó por utilizar la síntesis por electrodeposición de iones en membranas nanoporosas, ya que es una técnica relativamente simple, efectiva y de dominio en el Grupo Ciencia de Materiales de la FAMAFA.

Para depositar y crear nanohilos se necesita un contenedor o “molde” que permita su crecimiento. La membrana de óxido de aluminio anodizado (OAA) cumple muy bien con esta función permitiendo el crecimiento ordenado de nanohilos en un arreglo hexagonal de poros.

A continuación, se describe la serie de pasos seguidos en este trabajo para la fabricación de una membrana de OAA, aunque este procedimiento no es el único ya que existen formas alternativas de hacerlo usando otras soluciones u otras técnicas.

2.1.1. Corte de discos de Al

Se comienza cortando discos de aluminio (Al) de 0,2 mm de espesor y de una pureza del 99,995 % (Alfa Aesar). Luego, se los lleva a una prensa manual y a continuación a una prensa hidráulica para conseguir que su superficie sea lo más plana posible. Cada uno de estos discos se convertirá en una membrana lista para la electrodeposición de nanohilos después del proceso de fabricación.

2.1.2. Limpieza por ultrasonido

El segundo paso consiste en limpiar los discos de cualquier impureza que pudiese existir sobre su superficie. Para eso se los lleva a sonicar, primero en acetona y luego en etanol durante 10 min cada vez.

En la Figura 2.1 se observa el momento en el que se estaba haciendo la limpieza de los discos de Al con el equipo de ultrasonido del Grupo Ciencia de Materiales de FAMAFA-UNC.



Figura 2.1: Foto de los discos de Al en proceso de sonicación. Los discos están en un recipiente con etanol, flotando en el agua del sonicador.

2.1.3. Electropulido

En este proceso se utiliza la electrólisis para generar un pulido de los discos de Al por medio de la remoción de las partículas de su capa superficial. Al final, los discos deberían presentar un aspecto espejado.

En la Figura 2.2 se muestra un esquema con el arreglo experimental. Cada disco actúa como electrodo de trabajo mientras que se utiliza una placa de grafito como contra electrodo. El electrolito es ácido perclórico (HClO_4) más etanol en una proporción 1:3 y el voltaje aplicado correspondiente es de 20 V con corriente continua. Nos aseguramos que la temperatura del electrolito no supere los $40\text{ }^\circ\text{C}$. Se debe mantener agitación constante de la solución durante el tiempo de exposición (2,5 min cada disco).

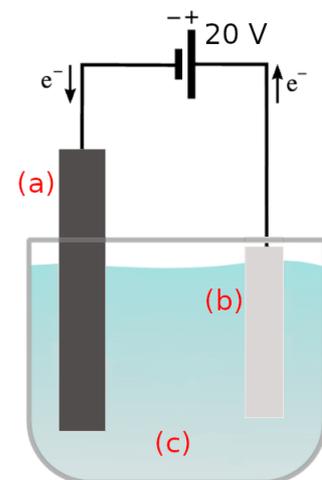


Figura 2.2: Esquema simplificado del arreglo experimental utilizado en el electropulido. (a) Contra electrodo de grafito, (b) Disco de Al funcionando como electrodo y (c) Electrolito.

2.1.4. Primer anodizado

Ya pulidos los discos, se someten a otro proceso electroquímico llamado anodizado. La anodización es el proceso por el cual se genera una capa de óxido de aluminio (alúmina porosa) sobre la superficie de la membrana. Sin embargo, el primer anodizado crea canales irregulares en los cuales no pueden ser depositados hilos. Por lo tanto, el objetivo de este paso no es fabricar la membrana, sino preparar la superficie del Al para el crecimiento ordenado de la alúmina en un segundo anodizado.

El arreglo experimental es similar al usado en el electropulido. Los discos se usan como electrodos de trabajo mientras que una rejilla de platino funciona de contra electrodo. El electrolito

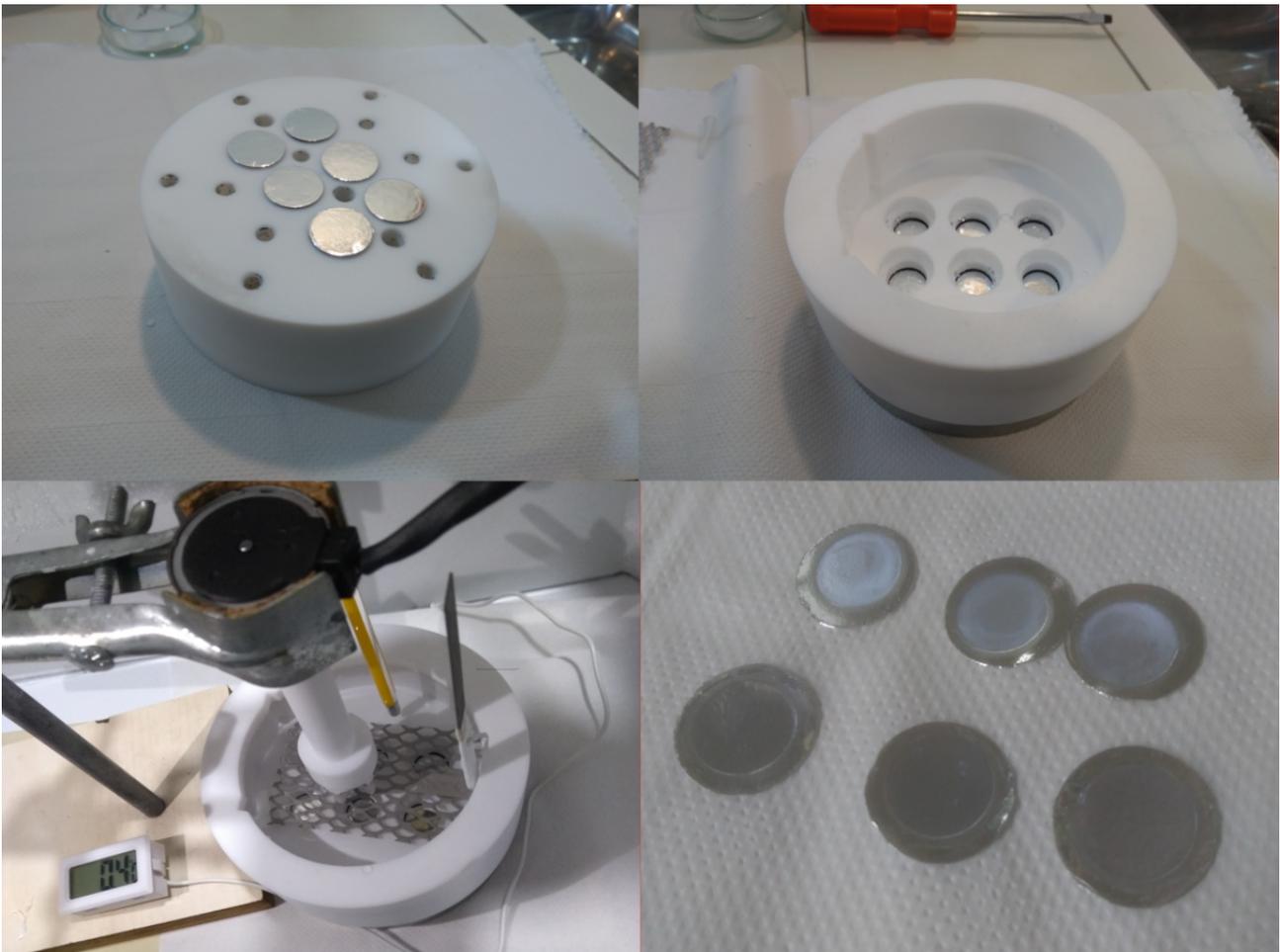


Figura 2.3: Etapas de los dos procesos de anodizado. Arriba: discos de Al ubicados en los orificios de la celda de teflón. Abajo izquierda: arreglo experimental para el anodizado; se ve la malla de platino (contra electrodo), el termómetro y el agitador de teflón. Abajo derecha: resultado final luego de los dos procesos de anodizado; se logra distinguir las zonas anodizadas (centros) de las de Al puro (bordes).

y el voltaje aplicado condicionan la densidad de poros y en consecuencia el ordenamiento de éstos, por lo que en este tipo de membranas se debe usar una solución de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 0,3 M en agua ultrapura como electrolito y aplicar un voltaje de 40 V con corriente continua para obtener una porosidad del 10% [32, 38] en concordancia con la regla de porosidad vista en la sección 1.2. La temperatura de la solución se debe mantener alrededor de 1 °C mientras se aplica agitación constante durante todo el proceso (4 h y 20 min).

2.1.5. Proceso de decapado

Para realizar el segundo anodizado es necesario remover la alúmina formada en el paso anterior, pero sin destruir el Al que se encuentra por debajo. Para eso se sumergen los discos en una solución de ácido fosfórico (H_3PO_4) 0,4 M más trióxido de cromo sólido (CrO_3) 0,3 M en agua ultrapura durante alrededor de 4 días.

2.1.6. Segundo anodizado

El segundo proceso de anodizado es el responsable de fabricar la membrana, es decir, es en este momento cuando los poros crecen de manera regular formando un arreglo hexagonal y se convierten en canales cilíndricos lisos.

El esquema experimental y las condiciones de electrólisis son idénticas a las del primer anodizado con la diferencia que la duración puede variar (nuestro caso fue de 22 h 50 min). Es importante esta igualdad de condiciones entre el primer y segundo anodizado para que la alúmina pueda crecer correctamente sobre la superficie preparada en el primero.

2.1.7. Remoción de la capa de Al

Una vez que ha crecido la membrana de alúmina todavía queda Al por debajo que no se convierte en óxido (ver Figura 2.4). Este Al debe ser removido porque luego habrá que disolver la capa de óxido, formada en el anodizado, que obstruye las bocas de los poros y que además, al ser aislante eléctrico no permitirá la deposición de los iones en los poros de la membrana. Este recubrimiento de óxido se denomina “capa barrera”.

Para la remoción del Al se aplica sobre la parte trasera del disco una solución de cloruro de cobre(II) dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0,1 M más ácido clorhídrico (HCl) 3 M en agua ultrapura.

2.1.8. Remoción de la capa barrera

Una vez eliminado el Al, se procede a eliminar la capa barrera por lo comentado en el paso anterior. Para remover esta capa se sumerge las membranas con la barrera de alúmina hacia arriba en una solución de H_3PO_4 5 wt % en agua ultrapura a una temperatura de alrededor de 32 °C durante 30 min.



Figura 2.4: Esquema de un corte vertical de la membrana de OAA donde se pueden ver los poros, la capa barrera de alúmina y la capa de Al.

2.1.9. Metalizado

Al haber quitado la capa de Al, se precisa una nueva capa de algún metal que actúe de electrodo.

El Au es un excelente conductor eléctrico, reacciona muy poco con otros elementos, y por ende no se oxida, y además no aporta señal magnética. Estas razones lo hacen un elemento adecuado para usar como electrodo en la electrodeposición.

En este último paso se vuelve a utilizar la misma solución de ácido fosfórico del paso anterior para abrir los poros de la membrana aplicando unas gotas e inmediatamente se debe metalizar su cara inferior con Au para evitar que el óxido crezca y vuelva a cerrar los poros. El metalizado consiste en un pulverizado que genera una capa de Au de 60 nm.

2.2. Fabricación de nanohilos

El método que se aplicó para el crecimiento de los nanohilos fue la electrodeposición en un baño electroquímico. Este proceso es similar al utilizado en el electropulido y en el anodizado.

El baño electroquímico usado para este trabajo consistió en una solución de FeNi basada principalmente en el trabajo de Zhang et al. [60] cuyos métodos y resultados son similares a los que buscamos. La composición fue de 0,027 M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,43 M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,36 M H_3BO_3 (ácido bórico) y 0,75 mM $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (ácido ascórbico). El pH de la solución quedó en 5.

El ácido bórico cumple un papel de mediador o “buffer” mientras que el ácido ascórbico se utiliza como estabilizador para evitar la oxidación del Fe permitiendo que quede en forma de ión Fe^{+2} . Estos dos compuestos se mezclan inicialmente con agua ultrapura para obtener la solución base a la que se le añadirán los compuestos de Fe y Ni.

La marcada diferencia en la molaridad de los compuestos de Fe y Ni no sólo se debió a que el objetivo era fabricar muestras ricas en este último elemento sino que también sirvió para contrarrestar la dificultad de deposición que tiene el Ni respecto al Fe, fenómeno conocido como codeposición anómala [61].

El proceso de electrodeposición se realiza en una celda de teflón (que es un material no conductor que se mantiene inerte con la solución) en conjunto con un equipo encargado de mantener un potencial constante entre los electrodos (en nuestro caso fue el Autolab 302N perteneciente al Grupo Ciencia de Materiales de la FAMAF).

Al igual que en el proceso de electropulido (ver sección 2.1.3), la diferencia de potencial se aplica entre dos electrodos: el contra electrodo, en este caso usamos un bobinado de platino, y el electrodo de trabajo que es la membrana de OAA con el depósito de oro que previamente habíamos fabricado.

Además, el Autolab utiliza un tercer electrodo denominado electrodo de referencia que es fundamental para tener mediciones precisas del voltaje y la corriente. Estos electrodos tienen la particularidad de poseer un potencial de equilibrio estable y conocido con el cual el equipo puede comparar y de este modo medir el potencial entre los otros dos electrodos. En nuestro caso usamos un electrodo de Ag/AgCl que se protege en una solución de KCl 1 M.

En la electrodeposición, los iones de Fe y Ni dispersos en la solución acuosa son acelerados por la diferencia de potencial hacia los poros de la membrana. De esta manera los iones se van

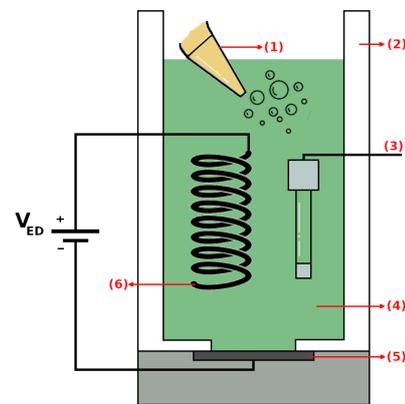


Figura 2.5: Esquema de la celda electroquímica preparada para el proceso de electrodeposición. (1) Manguera inyectora de nitrógeno gaseoso, (2) celda de teflón, (3) electrodo de referencia, (4) solución de Fe-Ni, (5) membrana de OAA (electrodo de trabajo) y (6) espiral de platino (contra electrodo)

Muestra	V_{ED} [V]	t_{ED} [s]	Observaciones
Fe15	-1,4	3000	Los procesos siempre fueron a $T_{amb} \sim 25$ °C Nitrogenado constante de la solución Electrodo de referencia Ag/AgCl
Fe25	-1,3	5400	
Fe38	-1,0	1800	

Tabla 2.1: Distintas muestras fabricadas con sus correspondientes voltajes de electrodeposición V_{ED} y tiempo de electrodeposición t_{ED} . La nomenclatura para las muestras se corresponde con la composición de cada aleación, siendo $Fe_x \equiv Fe_xNi_{100-x}$.

depositando sobre la base de Au, que es la parte conductora de la membrana, y los nanohilos se van construyendo dentro del canal cilíndrico. La reacción química involucrada en la deposición se denomina *reducción* y es el mecanismo por el cual los iones captan electrones para pasar a formar un compuesto neutro (en este caso). Este proceso no siempre es espontáneo ya que que diversas reacciones necesitan energía para suceder, es decir, necesitan un cierto potencial externo. Por eso, el voltaje que se aplicó debió ser lo suficientemente negativo como para que se produjera la reducción de los iones. Para que esto suceda hubo que tener en cuenta el potencial estándar de reducción de cada una de la especies químicas involucradas (Fe^{+2} y Ni^{+2}) más el potencial del electrodo de referencia.

Es importante mencionar que durante el proceso de electrodeposición el oxígeno disuelto en la solución podría jugar un papel poco deseado generando distintos óxidos con los cationes metálicos. Para minimizar la presencia de oxígeno se realiza un burbujeo constante de nitrógeno gaseoso N_2 en la solución antes y durante el proceso para que este gas desplace al otro. Si bien el nitrógeno no reacciona con nuestros compuestos, el burbujeo que genera el gas se debió controlar para que las corrientes convectivas no entorpecieran el movimiento de los iones ya que una solución turbulenta podría generar nanohilos con distintas características (composición, largo, estructura, etc.) estableciendo condiciones de irreproducibilidad no deseadas.

Para este trabajo se produjeron tres muestras variando la composición Fe-Ni con el objetivo de explorar las diferentes fases de esta aleación.

Se conoce desde hace ya mucho tiempo una fase magnéticamente blanda, denominada Permalloy [62], cuya composición ronda alrededor de los 75 % de Ni. Nuestro objetivo fue fabricar nanohilos que reprodujeran esta fase FeNi (o por lo menos tener composiciones cercanas) para investigar las propiedades magnéticas cuando el sistema es cuasi-unidimensional y de tamaño nanométrico.

En la Tabla 2.1 se especifican las muestras junto a los voltajes y tiempos de electrodeposición

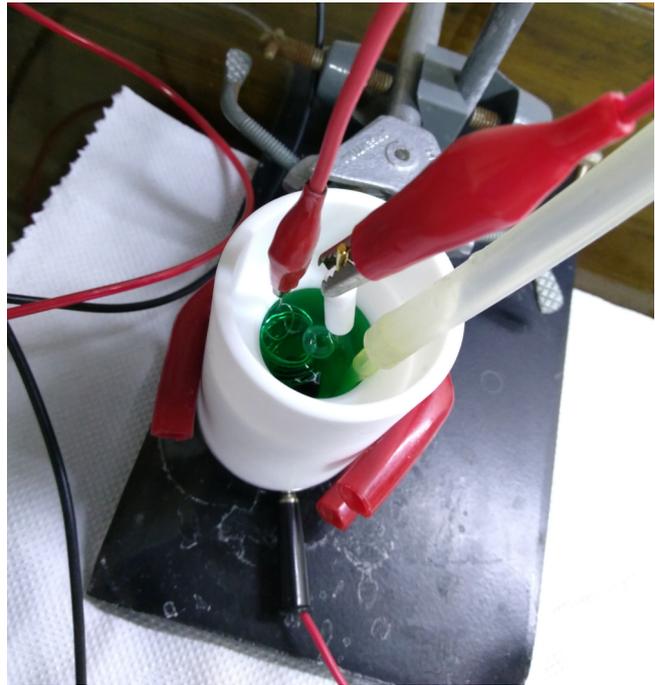


Figura 2.6: Fotografía del proceso de electrodeposición donde se pueden ver los elementos señalados en la Figura 2.5.

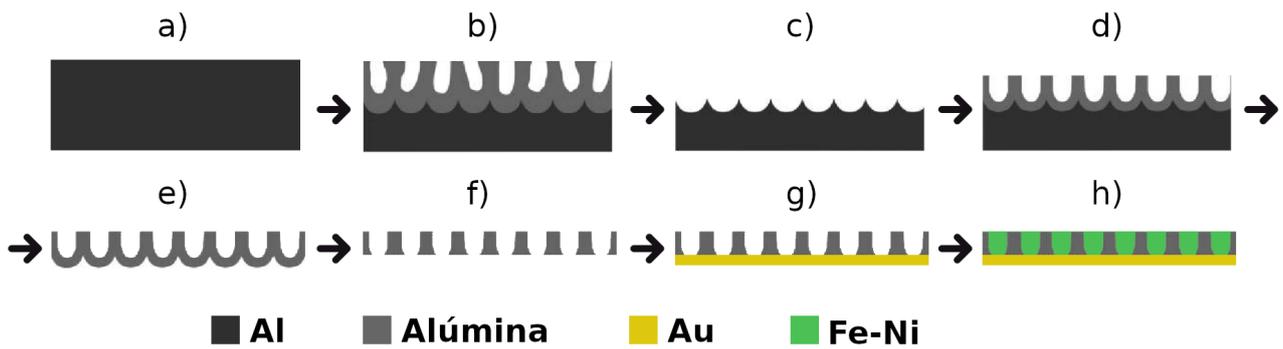


Figura 2.7: Etapas de fabricación de nanohilos. Inicia por un disco puro de Al ya pulido electro-químicamente (a); luego se realiza el primer (b) y segundo (d) anodizado con el decapado intermedio (c); a continuación se remueve el Al (e) y la capa barrera (f); finalmente se metaliza con Au (g) y se depositan los nanohilos (h).

utilizados para fabricarlas. La notación para denotar a las muestras es $Fe_x \equiv Fe_xNi_{100-x}$ y se utilizará a lo largo de este trabajo.

En el apéndice A se detalla cómo se midieron y calcularon las composiciones de las muestras fabricadas.

La Figura 2.7 esquematiza mediante ilustraciones simples las distintas etapas del proceso de producción de nanohilos comenzando por el Al puro hasta llegar a la electrodeposición.

Remoción de la capa de Au

Terminada la electrodeposición, la capa de Au aplicada en el metalizado ya no cumple ningún propósito (ver sección 2.1.9) en la membrana y aunque magnéticamente no perturbaría, sí es esencial eliminarlo para hacer mediciones con rayos X ya que podría entorpecer la distinción del espectro del Fe-Ni. La remoción consiste en sumergir las muestras en una solución de KI 10 wt % y I_2 2,5 wt % en agua ultrapura durante el tiempo suficiente como para no ver rastros del color dorado del Au. En nuestro caso, este proceso demoró de 1 a 2 días aproximadamente y fue necesario renovar con nueva solución cada cierto tiempo ya que se iba agotando por el proceso de remoción mismo pero también por el hecho de que el yodo es fotosensible por lo que la luz transforma la solución en otro compuesto que no nos es útil.



Figura 2.8: En esta secuencia de fotos se puede ver el proceso de remoción del Au para dos muestras. De izquierda a derecha se observa como la solución se va desgastando. El recipiente se recubrió de papel para proteger la solución de la luz. En la tercera foto aún se ve el Au.

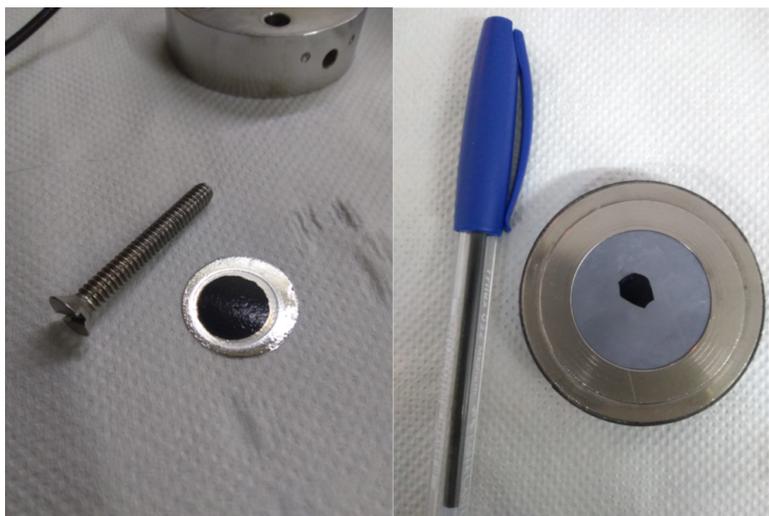


Figura 2.9: Izquierda: muestra finalizada. Derecha: fragmento de una muestra sobre sustrato de silicio usado en DRX.

Muestra finalizada

En la Figura 2.9 podemos observar cómo queda una muestra luego de que se han depositado los nanohilos. El centro de color negro es señal de que han crecido hilos o por lo menos que se ha depositado material en la membrana. Para estar seguros de la existencia de nanohilos es necesario utilizar técnicas como la microscopía SEM que se describe en la sección 2.3.1.

En la imagen de la derecha se ve un fragmento de una muestra sobre el sustrato de silicio utilizado para difracción de rayos X, otra técnica de caracterización que veremos en la siguiente sección.

Liberación de nanohilos

Normalmente las mediciones y análisis de las muestras de nanohilos se realizan sobre el arreglo completo, es decir, incluyendo tanto a los nanohilos como a la membrana de OAA. Por lo general, la membrana no perturba a las propiedades que se desean estudiar y además provee una contención para los nanohilos permitiendo estudiar todo el conjunto ordenado y con una considerable cantidad de masa.

Sin embargo, investigar las características individuales de un único nanohilo también es posible y de gran interés actualmente ya que pueden encontrarse propiedades que quedan ocultas debido a defectos e inhomogeneidades del arreglo de hilos; además de las diversas aplicaciones que surgen de poder manipularlos individualmente [8, 19, 21, 25, 28].

Para obtener nanohilos individuales a partir de las muestras fabricadas en este trabajo, se necesita disolver la membrana de OAA sin dañar los nanohilos que se encuentran en su interior. Para eso se utiliza la misma solución del proceso de decapado (ver sección 2.1.5) pues no interactúa con el Fe-Ni. La disolución de la membrana consiste en sumergir un fragmento de la muestra en la solución de decapado a una temperatura de alrededor de 60 °C durante el tiempo que sea necesario (con estas muestras se demoró aproximadamente 2 h). Luego, se debe quitar la solución de decapado. En este caso fuimos diluyendo la solución al ir sustituyéndola por agua mediante una pipeta (se repitió alrededor de 15 veces este mecanismo para asegurarnos que la

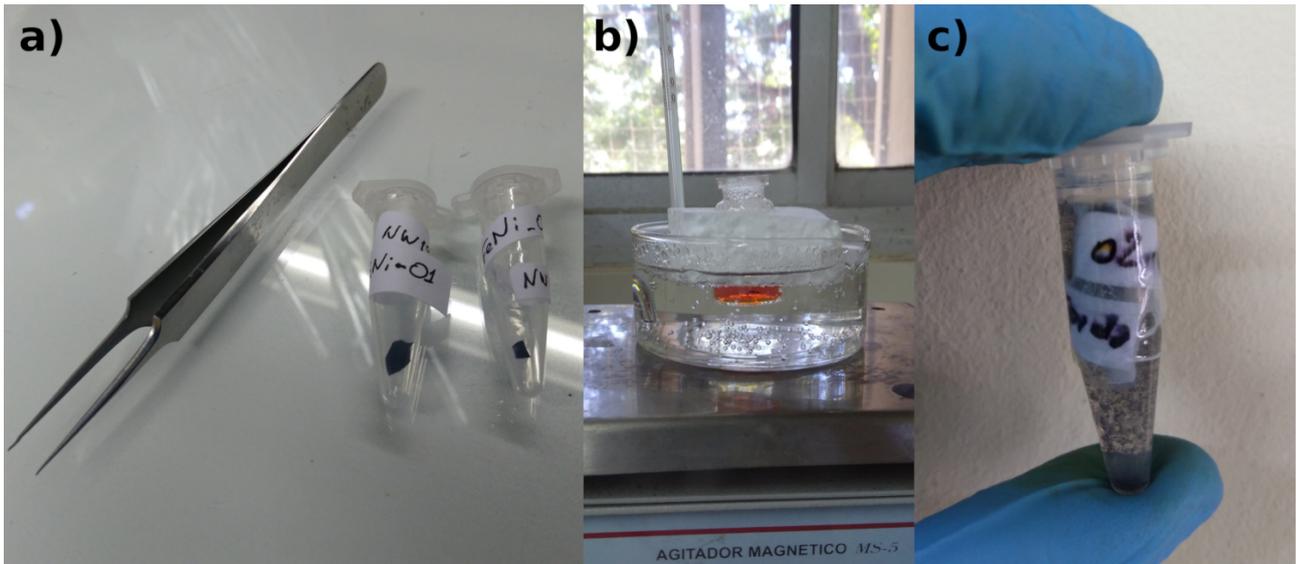


Figura 2.10: Proceso de disolución de la membrana de OAA y de liberación de nanohilos. En (a) se observan fragmentos de distintas muestras dentro de tubos de microcentrifuga o Eppendorf. Luego, en (b) se ve un fragmento de muestra sumergido en solución de decapado mientras el contenedor flota en agua calentada a 60 °C. A la izquierda se alcanza a ver un termómetro. Diluyendo la solución de decapado se obtienen finalmente nanohilos en etanol (c).

solución de decapado se eliminara por completo). Finalmente, se reemplaza el agua por etanol para evitar la oxidación de los nanohilos (utilizando pipeta del mismo modo que antes). En la Figura 2.10 se muestran tres etapas de este proceso.

En la sección 3.1 se exhiben las imágenes de nanohilos sueltos obtenidas por microscopía SEM.

2.3. Técnicas de caracterización

En esta sección detallaremos brevemente las principales técnicas utilizadas para estudiar las muestras de nanohilos fabricadas.

2.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para poder observar los objetos que pertenecen al mundo microscópico, fuera del rango del ojo humano, fue necesario inventar diversas técnicas e instrumentos que posibilitaran acceder a ellos. A este conjunto de métodos de visualización se les llama microscopía; de éstos, nos interesa presentar para este trabajo la microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía SEM permite detectar desde tamaños celulares ($\sim 10^{-5}$ m) hasta estructuras atómicas ($\sim 10^{-9}$ m) produciendo imágenes de muy alta resolución; también, posee una gran profundidad de campo, que puede ser aprovechada para enfocar gran parte de la muestra.

El funcionamiento explicado de forma simplificada consiste en la detección de electrones que interactúan con la muestra. Una diferencia de voltaje acelera los electrones (principales) que luego de ser enfocados mediante métodos electromagnéticos impactan sobre la muestra que se desea estudiar. Ocurren diversas interacciones entre los átomos de la muestra con los

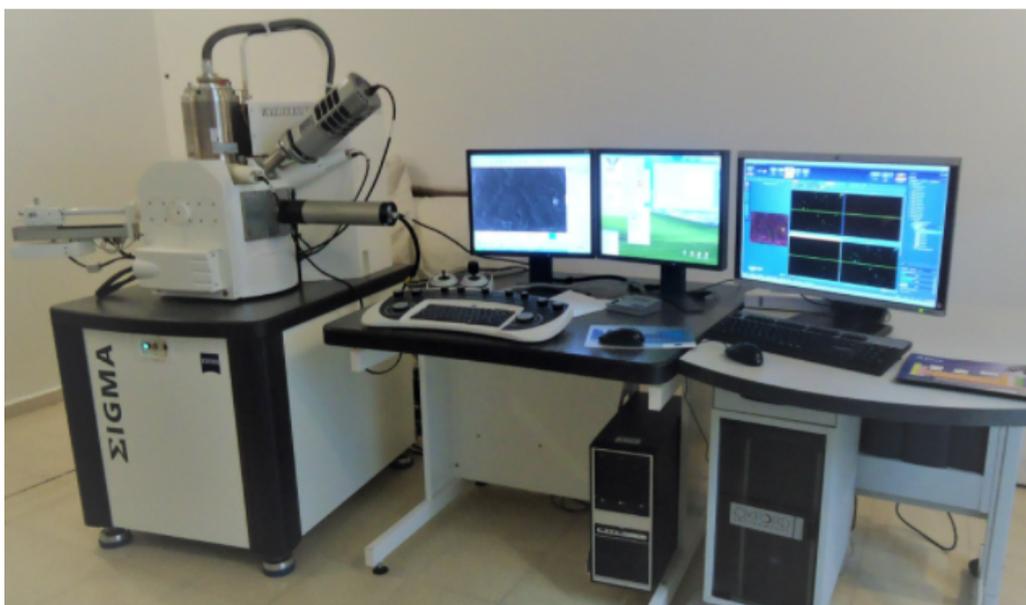


Figura 2.11: Fotografía del microscopio electrónico de barrido (SEM) perteneciente al LAMARX en la FAMAF-UNC.

electrones incidentes pero generalmente se utiliza un detector para contabilizar los electrones “arrancados” (electrones secundarios) con los que se produce la imagen.

Para este trabajo se utilizó un microscopio FE-SEM Sigma perteneciente al LAMARX en la FAMAF-UNC. En la Figura 2.11 se muestra una fotografía del equipo.

Cuando se termina de preparar una muestra de nanohilos, lo que uno observa es un pequeño disco negro como el que se aprecia en la fotografía de la Figura 2.9. A simple vista no hay forma de distinguir si allí se ha formado una estructura ordenada de nanohilos metálicos o simplemente tenemos una película de alúmina con un depósito de metal sobre la superficie de los poros. Por eso, el primer paso al realizar microscopía SEM es comprobar si se consiguió fabricar la muestra de nanohilos de forma exitosa; si este es el caso, se continúa analizando su morfología y composición. Más adelante se presentarán los resultados mediante esta técnica.

Microanálisis

Al irradiar una muestra con electrones se produce emisión de energía característica de los diferentes elementos que la componen pudiendo ser utilizada para identificar la composición química de dicha muestra y la distribución espacial de dichos elementos.

El microscopio SEM que se ha utilizado para este trabajo tiene incorporado un espectrómetro EDS que permite detectar los rayos X característicos de la muestra para luego ser analizados por un programa computacional de manera de determinar la composición elemental de interés.

2.3.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una herramienta fundamental no destructiva para la obtención de detalles estructurales y para determinar las fases de un material cristalino.

Existen varias técnicas de difracción pero una muy usual es la de geometría angular $\theta/2\theta$ con luz monocromática, en la cual la muestra y el detector van girando, como está representado

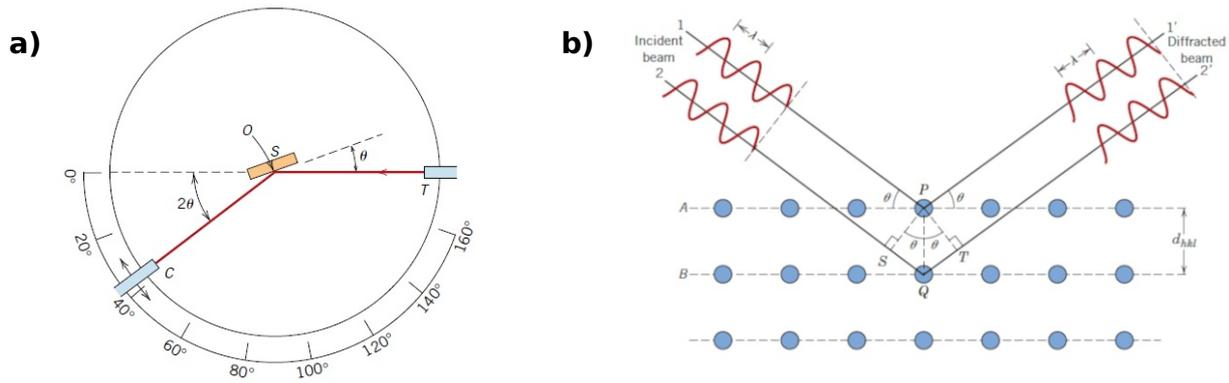


Figura 2.12: (a) Medición de DRX en configuración $\theta/2\theta$. (b) Condición de difracción entre dos planos con índices de Miller (h,k,l) .

en la Figura 2.12 a). El tubo de rayos X denotado por T está fijo mientras que la muestra S gira formando un ángulo θ con la dirección del haz. El detector C rota el doble del ángulo que la muestra para formar el mismo ángulo θ entre el haz y la superficie de la muestra.

La DRX se basa en cómo se dispersa un haz de rayos X cuando impacta sobre un material sólido y cristalino. Para examinar las condiciones para las cuales se da la difracción en un arreglo periódico de átomos observemos la Figura 2.12 b) en la que se consideran dos planos atómicos A y B separados una distancia d_{hkl} y un haz es dispersado por los átomos P y Q . El ángulo θ con el que impacta el haz es el mismo que el de la Figura 2.12 a). La interferencia constructiva entre los rayos 1 y 2 se obtiene cuando la diferencia de camino óptico entre ellos es igual a un número entero n de longitudes de onda λ .

La condición que surge es conocida como *Ley de Bragg*,

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta \tag{2.1}$$

una expresión muy simple que relaciona la distancia interplanar d_{hkl} , la longitud de onda λ y el ángulo de incidencia del haz θ .

Se conoce que la distancia interplanar d_{hkl} y el parámetro de red a_o de un material se relacionan a través de los índices de Miller y para el caso de sistemas cristalinos cúbicos, que son los de nuestro interés, se encuentra que

$$d_{hkl} = \frac{a_o}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \tag{2.2}$$

Utilizando las Ecuaciones 2.1 y 2.2 junto con las llamadas *reglas de reflexión* se puede inferir la estructura y la fase de cualquier sistema.

Los difractogramas de las muestras de este trabajo fueron medidos en dos equipos diferentes: 1) un difractómetro Philips PW1800/10 perteneciente al LAMARX en la FAMAF-UNC con monocromador de grafito y tubo con ánodo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Se usó un voltaje aplicado de 40 kV y corriente de 30 mA. 2) También se usó un difractómetro PANalytical X'Pert Pro perteneciente al Instituto de Investigaciones en Físico Química de Córdoba - CCT Córdoba - CONICET con tubo de cobre.

Ecuación de Scherrer

Al presentar el fenómeno de difracción, la condición de Bragg para la interferencia constructiva se obtuvo al analizar la dispersión de un haz de luz sobre un arreglo periódico de átomos. Sin embargo, un material real no está formado por una única estructura perfectamente ordenada (cristal), sino que está conformado por una inmensa cantidad de regiones muy pequeñas, llamadas *granos* o *cristalitos*, que tienen estructura ordenada pero cuyas orientaciones varían entre sí generando bordes que las delimitan. A esta textura granular se le denomina *policristalinidad* y es fundamental tener en cuenta a la hora de estudiar las propiedades de los materiales. En la Figura 2.13 se muestra un esquema de una partícula esférica policristalina.

Al estudiar la microestructura de una muestra, la policristalinidad afecta los picos de Bragg en el espectro de DRX, siendo el tamaño de cristalito y las tensiones en las redes atómicas los factores más importantes.

Una expresión semiempírica que relaciona estos dos factores con los parámetros del espectro de DRX es la denominada ecuación de Williamson-Hall. Pero si se supone que las tensiones dentro del material son despreciables, esta ecuación se reduce a la conocida fórmula de Scherrer:

$$d_c = \frac{k\lambda}{\Delta B \cos \theta} \quad (2.3)$$

donde λ es la longitud de onda incidente, $\Delta B = B - B_o$ es la diferencia entre el FWHM (ancho a la altura media del pico) y el ancho instrumental B_o y k es un factor de forma cercano a la unidad.

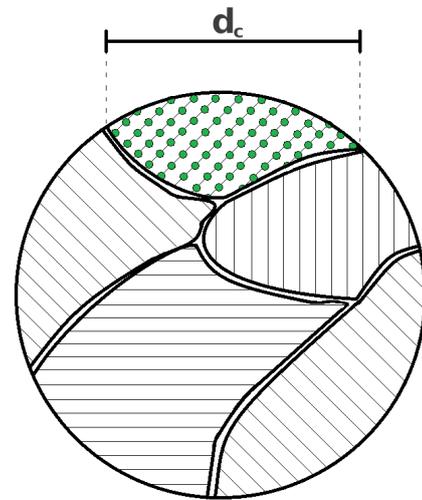


Figura 2.13: Ejemplo de una partícula esférica policristalina. Las líneas paralelas indican la orientación de los átomos en cada cristalito. En promedio, los cristalitos tienen tamaño d_c .

2.3.3. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Para estudiar las propiedades magnéticas de los nanomateriales es necesario utilizar instrumentos que sean capaces de medir valores de momento magnético \mathbf{m} con suficiente sensibilidad ya que las muestras son muy poco masivas y su señal es bastante débil.

En el Grupo Ciencia de Materiales de la FAMAF - UNC contamos con un magnetómetro de muestra vibrante con un electroimán capaz de generar un campo magnético máximo de 2 T y con software adecuado para medir ciclos de histéresis. Con este instrumento fue posible obtener información magnética de los arreglos de nanohilos dentro de las membranas de OAA.

En la Figura 2.14 podemos ver una fotografía del instrumento completo con sus partes más importantes.

En este trabajo hemos utilizado fragmentos de muestra con tamaños similares o menores al que se puede apreciar en la Figura 2.9, dando valores de \mathbf{m} del orden de los 0,1 emu. Debe tenerse en cuenta que los nanohilos son muy pequeños por lo que el mayor constituyente del fragmento es membrana de alúmina y no Fe-Ni.

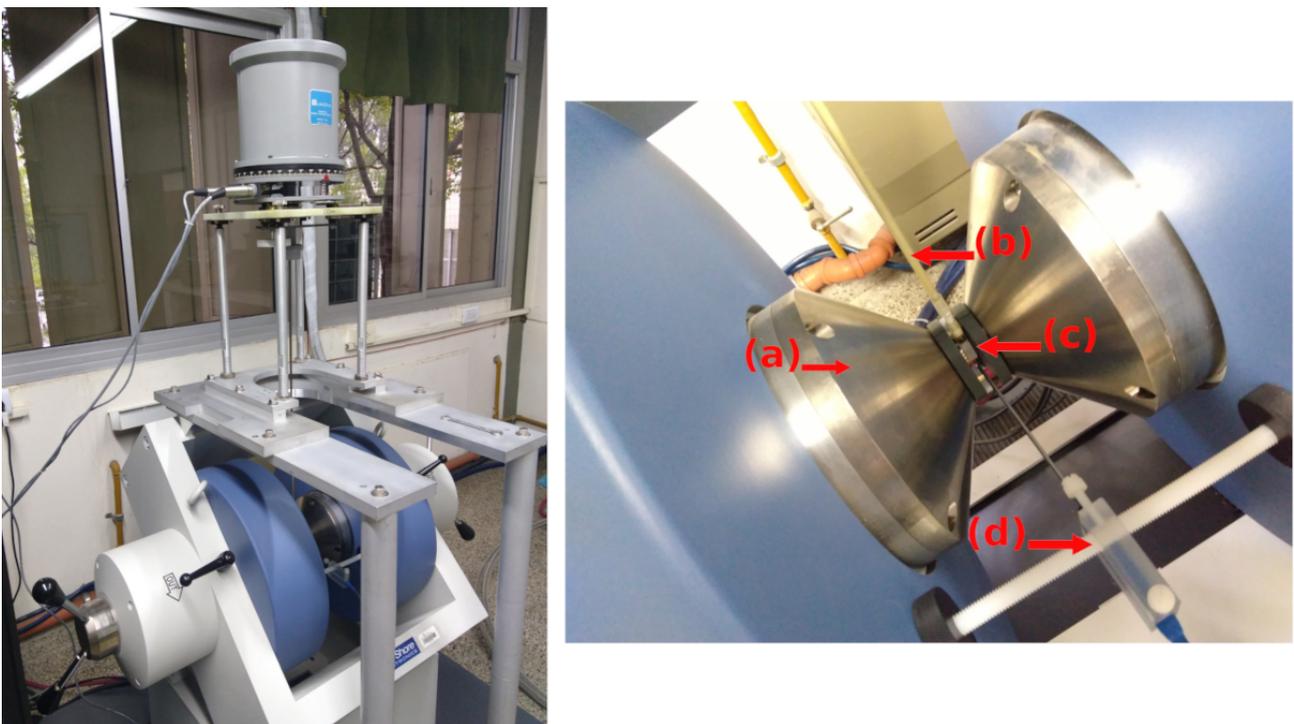


Figura 2.14: Magnetómetro de muestra vibrante (VSM) con campo de hasta 2 T perteneciente al Grupo Ciencia de Materiales - FAMAFA - UNC. Izquierda: se observa el equipo completo con el electroimán en color azul y el goniómetro cilíndrico para orientar la muestra. Derecha: imagen cercana de la zona donde se genera el campo magnético uniforme. Se pueden ver las piezas polares del electroimán (a), la varilla donde se coloca la muestra (b), la muestra (c) y el sensor Hall (d).

Capítulo 3

Resultados y discusión

Este trabajo se centró en estudiar y caracterizar nanohilos bimetálicos magnéticos. Para ese propósito se fabricaron tres muestras de la aleación Fe-Ni variando su composición en cada una (usando el método descrito en la sección 2.2).

En este capítulo se presentarán los resultados que se obtuvieron a partir de las diferentes técnicas de caracterización presentadas en la sección 2.3. La caracterización se dividirá principalmente en dos secciones: por un lado se presentarán los datos estructurales del sistema membrana-nanohilos y las características cristalográficas de la aleación Fe-Ni; por el otro lado, se expondrán varias propiedades magnéticas asociadas a los ciclos de histéresis de las muestras.

Se discutirá en qué medida el comportamiento magnético es afectado por los cambios de composición al explorar las diferentes fases de equilibrio del sistema Fe-Ni. Además, se hará hincapié en la morfología de la muestra ya que las estructuras nanométricas tienen comportamientos magnéticos diferentes a los que se encontrarían en sistemas macroscópicos.

3.1. Morfología y microestructura

Como comentamos en la sección 2.3.1, es imprescindible, antes de realizar cualquier medición, tener la certeza de que los nanohilos se hayan formado. Para eso utilizamos la microscopía SEM con la que se obtuvieron imágenes de cada muestra, agrupadas en las Figuras 3.2, 3.3 y 3.4. Se pueden observar los nanohilos dentro de la membrana y, en algunos casos, también sueltos, habiéndose liberado mediante la disolución de la alúmina. Respecto a esto último, en la sección 2.2 comentamos como fue el procedimiento para liberar los nanohilos y hablamos sobre la utilidad de estudiar estos objetos de forma individual. Sin embargo, en este trabajo sólo se han aprovechado para observar su morfología mediante microscopía SEM.

Lo primero que se determina para un dado conjunto de nanohilos son su longitud media L y su diámetro medio D . En la Figura 3.1 hay un esquema simple de la geometría considerada para un nanohilo.

El diámetro de los nanohilos se denota con la misma letra que el diámetro de poro de la membrana, visto en la sección 1.2, porque se observó que los poros se rellenan completamente con la aleación de Fe-Ni, lo que conduce a que todas las muestras de este trabajo tengan nanohilos del mismo diámetro

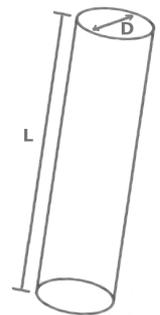


Figura 3.1: Representación geométrica de un nanohilo por medio de un cilindro de largo L y diámetro D .

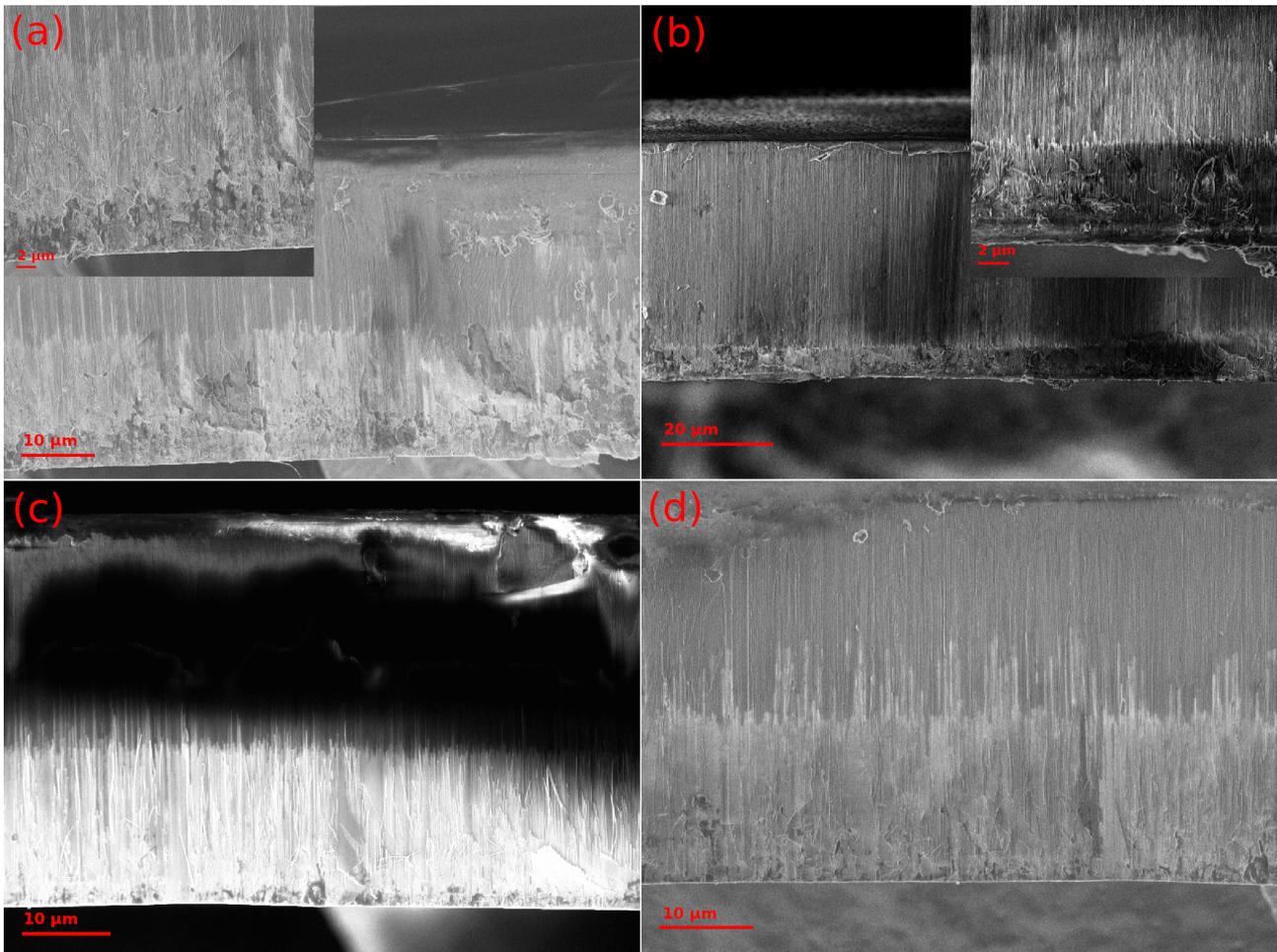


Figura 3.2: Imágenes de microscopía SEM de la muestra Fe15. De (a) hasta (d) se observan los nanohilos dentro de la membrana de alúmina. En las figuras (a) y (b) se incluyen acercamientos de algunas regiones de la muestra.

que los poros.

El largo L de los nanohilos depende principalmente del tiempo t_{ED} y voltaje de electrodeposición V_{ED} (ver Tabla 2.1) pero otros factores como perturbaciones externas del experimento, el desgaste de la concentración del electrolito, defectos de la membrana o la propia codeposición anómala del Fe-Ni pueden afectar el flujo de iones pudiendo provocar crecimientos desiguales de los nanohilos a lo largo de la membrana. Cuanto mayor sea el tiempo de electrodeposición t_{ED} , mayor probabilidad habrá de que ocurra asimetría en la electrodeposición.

La muestra Fe25 fue la de mayor t_{ED} , por lo que resultaron los nanohilos más largos pero también fue la que más defectos presentó: una gran distribución de largos L (Figura 3.3 a) y b)), formación de estructuras sobre la superficie de la membrana (Figura 3.3 d)) y variaciones en la composición a lo largo de los nanohilos (ver apéndice A).

En la muestra Fe15 también se encontró una distribución de largos L (Figura 3.2) aunque es difícil justificarla ya que, como mencionamos anteriormente, hay diversos factores que condicionan el proceso de electrodeposición.

Por último, la muestra Fe38 tuvo el mejor acabado, con el tiempo de electrodeposición t_{ED} y largo de nanohilos L menores. En la Figura 3.4 d) se observan algunas ramificaciones en

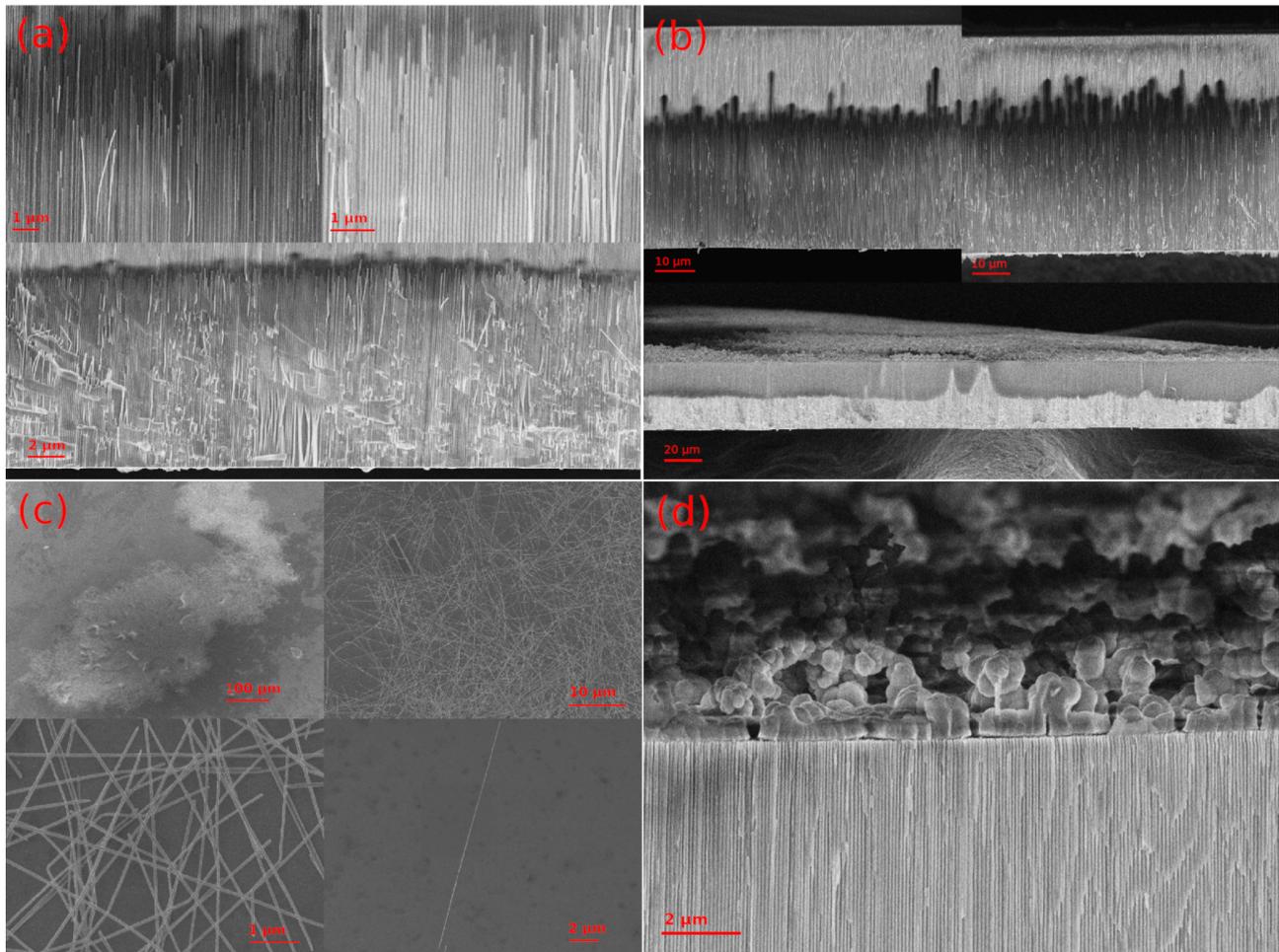


Figura 3.3: Imágenes de SEM de la muestra Fe25. Se observan nanohilos dentro de la membrana (a, b), nanohilos sueltos (c) y formaciones sobre la superficie de la membrana (d).

los nanohilos pero en general se han producido muestras con pocos defectos de superficie o rugosidad lo que resalta la alta calidad de los poros de la alúmina.

Un punto clave de estos sistemas es su dimensionalidad ya que su alta relación de aspecto $A_r = L/D$ permite considerar a los nanohilos como objetos cuasi-unidimensionales que en conjunto con su tamaño nanométrico los convierte en sistemas de gran valor académico y con potenciales aplicaciones tecnológicas. Aproximar los nanohilos como sistemas unidimensionales y/o infinitos repercute en los modelos teóricos que se utilizan para intentar describir sus propiedades como los presentados en la sección 1.3.3.

La obtención de muestras de calidad con nanohilos ordenados y sin defectos depende en gran medida de la membrana de OAA ya que, como comentamos en la sección 1.2, la estructura auto-organizada se obtiene cuando la porosidad ronda el 10%. El procedimiento de fabricación de membranas, que se detalla en la sección 2.1, fue utilizado porque se sabe que mediante esos parámetros de síntesis se consiguen ordenamientos de poros casi perfectos. Sin embargo, como se puede ver en la Tabla 3.1, se consiguió una porosidad mucho mayor que la óptima muy probablemente debido a un aumento del tamaño de los poros a causa del ácido fosfórico durante el proceso de remoción de la capa barrera de la membrana (ver sección 2.1.8). El aumento del diámetro de los poros por tratamiento con ácido fosfórico es estudiado en el trabajo de

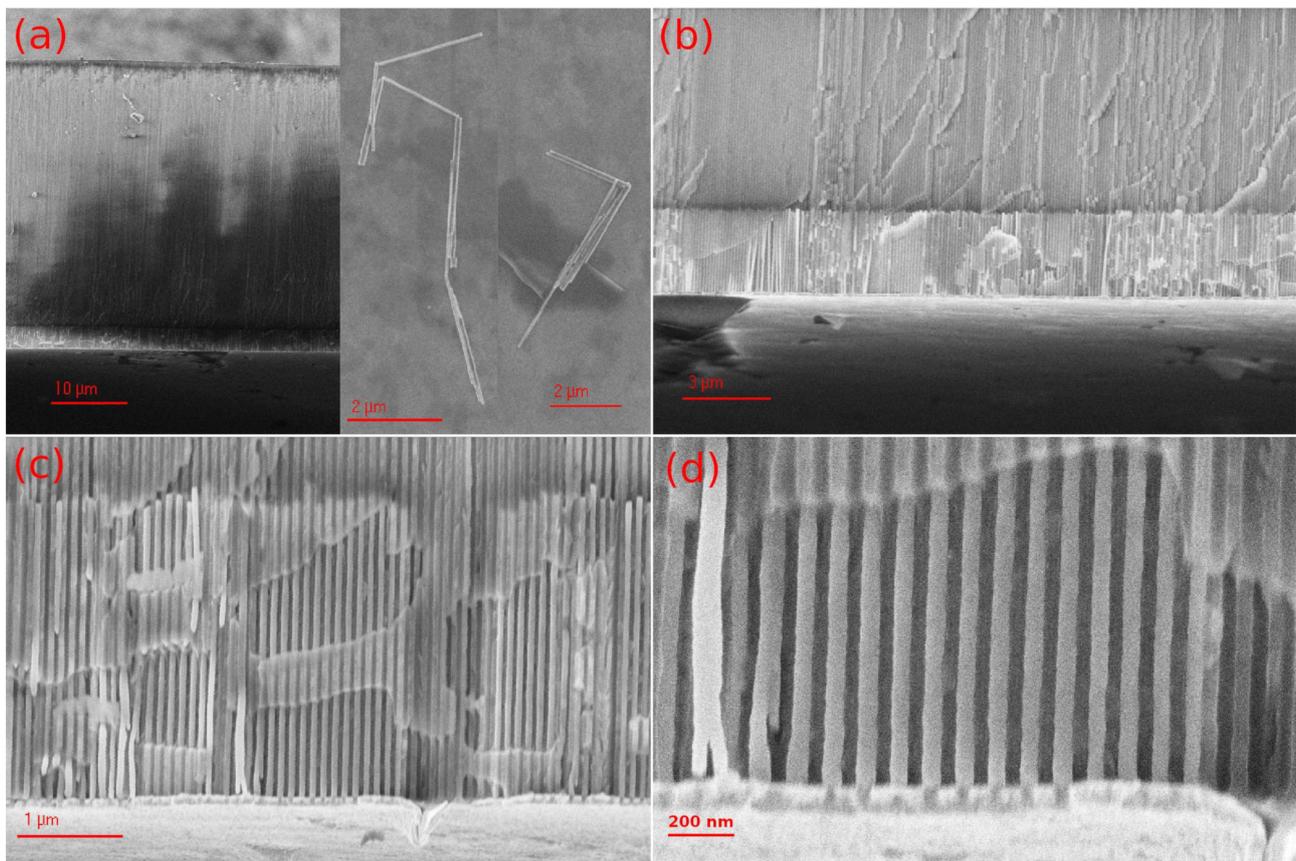


Figura 3.4: Imágenes de SEM de la muestra Fe38. De (a) hasta (d) se observa el arreglo de nanohilos dentro de la membrana. En la imagen (a) se muestra la membrana completa y los nanohilos sueltos.

F. Meneses [63] y justificaría el buen ordenamiento de las muestras a pesar de la porosidad obtenida.

La Tabla 3.1 resume los valores característicos de las variables asociadas a las morfologías que se han discutido previamente.

Hasta ahora hemos comentado sobre la morfología y las características externas de las muestras, pero aún no hemos dicho nada sobre su estructura interna. En lo que sigue se expondrá la información adquirida a partir de difracción de rayos X (DRX), técnica fundamental para explorar la estructura cristalina de un material, que fue presentada en la sección 2.3.2.

La Figura 3.5 muestra los datos experimentales de DRX que se obtuvieron para las tres muestras de este trabajo en dos condiciones diferentes. Los difractogramas de la Figura 3.5 (a) se obtuvieron haciendo incidir el haz sobre las puntas expuestas de los nanohilos, aún dentro de sus membranas por lo que la información obtenida corresponde a la estructura cristalina de las puntas de los nanohilos. Alternativamente, los difractogramas de la Figura 3.5 (b) fueron obtenidos midiendo nanohilos sueltos sobre un portaobjetos de vidrio, luego de haber disuelto la membrana de OAA mediante el procedimiento explicado en la sección 2.2. Los difractogramas fueron normalizados utilizando la altura del pico más intenso y desplazados en el eje vertical para poder visualizarlos en conjunto.

Los difractogramas correspondientes al primer caso (nanohilos dentro de la membrana) no sólo contienen información de las muestras sino que también se miden intensidades relacionadas

Tabla 3.1: Dimensiones de las muestras estudiadas en este trabajo. Longitud L y diámetro D de los nanohilos, relación de aspecto A_r , distancia centro a centro D_{cc} entre hilos y porosidad de la membrana P .

Muestras	L [μm]	D [nm]	A_r	D_{cc} [nm]	P
Fe15	4 ~ 24	65 ± 5	62 ~ 369	105 ± 5	0,35
Fe25	18 ~ 26		277 ~ 400		
Fe38	$3,0 \pm 0,1$		46		

con la membrana y con el porta-muestras, las cuales hay que diferenciar. Si se observa la Figura 3.5 se puede notar que cada pico tiene un símbolo asociado que indica a qué fase corresponde cada uno de ellos.

En las dos condiciones de medición, encontramos que las tres muestras presentan la misma fase desordenada γ' -Ni(Fe) con estructura fcc . Por desorden nos referimos a que los sitios ocupados por los átomos de Fe y Ni en la celda cristalina no siguen un patrón dado sino que están dispuestos aleatoriamente en la red cristalina. La Figura 3.6 ilustra la diferencia entre una fase ordenada y una desordenada. La presencia de la fase γ' -Ni(Fe) fue determinada por la detección de los cuatro picos denotados con los respectivos índices de Miller en la Figura 3.5. Los tres primeros picos son característicos del Ni puro pero el de $2\theta \sim 92^\circ$ es particular de esta aleación (ver [64, 65, 66]). La Tabla 3.2 muestra la posición de cada pico de la fase γ' -Ni(Fe) para cada muestra. Además, esta fase se corresponde con la de equilibrio para estas composiciones de Fe-Ni a temperatura ambiente en los diagramas de fases más recientes [67, 68, 69].

El trabajo de Meneses et al. [58] ha reportado la coexistencia de la fase ordenada $L1_0$ con la respectiva fase desordenada en nanohilos de Fe-Ni lo que sugiere que nuestras muestras podrían presentar un caso similar con la fase ordenada $L1_2$. La fase ordenada $L1_2$ presenta una estructura tipo AuCu_3 y es difícil de detectar mediante DRX debido a que el Ni y el Fe tienen factores de *scattering* similares [70]. Además, no se observan los picos característicos reportados en la literatura [70, 71, 72].

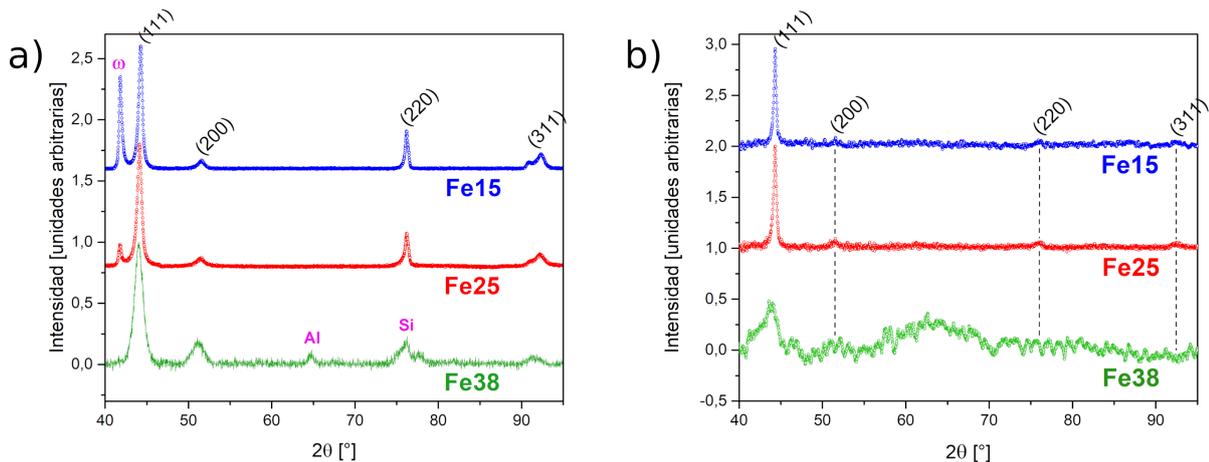


Figura 3.5: Difractogramas de las tres muestras estudiadas para los casos: (a) extremos de los hilos expuestos (nanohilos dentro de la membrana) sobre sustrato de Si y (b) nanohilos sueltos sobre sustrato de vidrio. Se indican los índices de Miller (hkl) de la fase γ' -Ni(Fe) en ambos gráficos. También se indican las fases secundarias Al: aluminio, Si: silicio y ω : wustita

En la Figura 3.5 (a) aparece un pico común a todas las muestras alrededor de los 76°

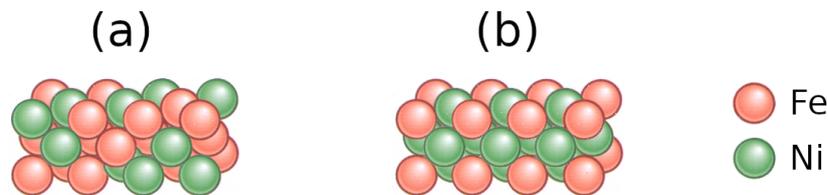


Figura 3.6: (a) Fase desordenada: los átomos se ubican de forma aleatoria en la muestra manteniendo siempre la proporción Ni/Fe. (b) Fase ordenada: los átomos siguen un patrón determinado; en este caso, el esquema corresponde a la estructura $L1_2$ que tendría la fase γ' -Ni(Fe) si estuviera ordenada.

superpuesto al pico (220) que proviene del sustrato de silicio (Si) sobre el que se colocaron las muestras para su medición. Por el contrario, en la Figura 3.5 (b) este pico no ocurre ya que el sustrato utilizado fue vidrio que es amorfo.

En la muestra de Fe38 (Figura 3.5 (a)) se encontró un pico que se lo asoció con el Al del porta-muestras pero que no debería haber aparecido. Podría ser que en realidad este pico pertenezca a la fase α -Fe ya que la composición permitiría esta segregación de hierro puro. Sin embargo, la información disponible sólo a través de los difractogramas no es suficiente para verificar a qué corresponde este pico.

En las muestras Fe15 y Fe25 se detecta la presencia de un óxido de hierro denominado *wustita* (FeO) que tiene la característica de no ser completamente estequiométrico, por lo que consigue estabilidad con vacancias de Fe y se lo denota generalmente $Fe_{1-x}O$. La deficiencia de Fe obliga al óxido a formar *clusters* que mantienen la neutralidad de cargas y convierten a la wustita en un sistema ferrimagnético [73, 74]. Estos sistemas se pueden pensar como dos subredes magnéticas interpenetradas, en el caso de la wustita se tiene magnetita (Fe_3O_4) en una matriz de FeO de estructura *fcc*. Si bien creemos que este óxido solo estaría presente en las puntas expuestas de los nanohilos, que estuvieron en contacto con agua y aire, podría ser que la magnetita aporte con una contribución magnética al sistema.

Cabe agregar que la alúmina (Al_2O_3) tiene estructura amorfa y es por esta razón que no aparecen picos asociados a la membrana.

Hay que resaltar que la mayoría de la información recabada fue a través del análisis con los nanohilos dentro de la membrana ya que la muestra era más masiva y con una superficie plana, lo que produce una mejor señal de DRX (Figura 3.5 (a)). En cambio, los nanohilos sueltos estaban muy dispersados y aportaban muy poca masa frente al fondo generado por el sustrato de vidrio. Por eso mismo los espectros de la Figura 3.5 (b) son muy ruidosos. Sin embargo, se alcanza a apreciar que la única fase existente es la γ' -Ni(Fe) y no hay rastros de óxidos ni otros contaminantes (al menos en el rango de detección del equipo). La deficiente calidad en la medición del difractograma de la muestra Fe38 en comparación con las otras dos se debe a que la cantidad de nanohilos dispersos en el portaobjetos fue notablemente menor, al tratarse de una muestra más pequeña. Estamos repitiendo las mediciones de DRX para estas muestras con mejores condiciones para mejorar la estadística.

En la Tabla 3.2 se listan otros parámetros importantes de la estructura cristalina del material: las distancias interplanares d_{hkl} asociadas con las capas atómicas de la estructura *fcc* que han sido obtenidas a partir de los índices de Miller y el parámetro de red a_o mediante las Ecuaciones 2.1 y 2.2. Trabajos como el de Datta et al. [65] encuentran estos mismos valores de distancias a partir de microscopía TEM.

Tabla 3.2: Parámetros estructurales de las muestras estudiadas asociados a la DRX: ubicación de los picos de la fase γ -Ni(Fe) con sus respectivos índices de Miller (hkl) y las intensidades relativas; d_{hkl} es la distancia interplanar, a_o es el parámetro de red y d_c es el tamaño de cristalito.

Muestras	Posición 2θ de los picos [°]	(hkl)	Intensidad Relativa [%]	d_{hkl} [Å]	a_o [Å]	d_c [nm]
Fe15	$44,2 \pm 0,1$	(111)	100	$2,05 \pm 0,01$	$3,55 \pm 0,02$	18 ± 7
	$51,5 \pm 0,1$	(200)	6 ± 1	$1,77 \pm 0,01$		
	$76,0 \pm 0,2$	(220)	15 ± 9	$1,25 \pm 0,01$		
	$92,3 \pm 0,1$	(311)	11 ± 1	$1,07 \pm 0,01$		
Fe25	$44,1 \pm 0,1$	(111)	100	$2,05 \pm 0,01$	$3,55 \pm 0,02$	14 ± 5
	$51,4 \pm 0,1$	(200)	5 ± 1	$1,78 \pm 0,01$		
	$76,0 \pm 0,3$	(220)	12 ± 7	$1,25 \pm 0,01$		
	$92,1 \pm 0,1$	(311)	10 ± 1	$1,07 \pm 0,01$		
Fe38	$43,9 \pm 0,1$	(111)	100	$2,06 \pm 0,01$	$3,57 \pm 0,02$	8 ± 1
	$51,1 \pm 0,1$	(200)	23 ± 1	$1,79 \pm 0,01$		
	$75,9 \pm 0,1$	(220)	12 ± 2	$1,26 \pm 0,01$		
	$91,4 \pm 0,1$	(311)	7 ± 1	$1,08 \pm 0,01$		

Los valores de parámetro de red a_o hallados en este estudio son similares a los de la estructura *fcc* del Ni puro [75, 76] como esperábamos, ya que la fase γ -Ni(Fe) corresponde a Fe en una matriz *fcc* de Ni; pero como el Fe, probablemente por tener mayor radio atómico que el Ni, distorsiona la red, entonces se obtienen valores levemente diferentes.

También se listan los tamaños de cristalito¹ d_c para cada muestra, que fueron obtenidos a partir de un promedio entre lo calculado con la fórmula de Scherrer (ver Ecuación 2.3) y el ajuste lineal realizado directamente por el programa HighScore Plus² mediante la ecuación de Williamson-Hall.

3.2. Propiedades magnéticas

Como vimos en la sección 1.3.2, las curvas de magnetización son fuentes de información fundamentales a la hora de intentar comprender a un material magnético y poder desmenuzar sus comportamientos como también sus propiedades.

Al inicio de este capítulo comentamos que el estudio de las características magnéticas de los nanohilos de este trabajo, se basaría principalmente en sus ciclos de histéresis por lo que toda la información recabada y analizada a partir de ellos se irá presentando en diferentes secciones según el enfoque de cada análisis.

Además, se abordará la estructura magnética de los nanohilos utilizando recursos experimentales (extraídos de los ciclos de histéresis ya mencionados) a los que se les añadirá complementos teóricos y modelos que han sido descriptos en la sección 1.3.3.

¹ver sección 2.3.2

²Software para tratamiento de difractogramas de DRX

Tabla 3.3: Valores teóricos asociados a las energías más relevantes del sistema para cada composición de Fe-Ni a temperatura ambiente: constante de anisotropía K_1 , magnetización de saturación M_s asociada a la magnetostática y la constante de intercambio A .

Muestras	K_1 [$\times 10^2$ J/m ³]	$\mu_o M_s^2$ [$\times 10^6$ J/m ³]	A [$\times 10^{-11}$ J/m]
Fe15	$-8,2 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,1$
Fe25	$-0,1 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,2$	
Fe38	$6,0 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,2$	

Tabla 3.4: Cantidades magnéticas representativas de las muestras de este trabajo. Longitud de intercambio l_{ex} , parámetro de ancho de pared de dominio l_w y parámetro de dureza κ .

Muestras	l_{ex} [nm]	l_w [nm]	κ
Fe15	$5,9 \pm 0,8$	131 ± 6	$(2 \pm 1) \times 10^{-3}$
Fe25	$5,0 \pm 0,5$	$(1 \pm 2) \times 10^3$	$\sim 10^{-5}$
Fe38	$3,9 \pm 0,3$	153 ± 7	$(7 \pm 2) \times 10^{-4}$

3.2.1. Parámetros magnéticos asociados a las muestras de Fe-Ni

En esta sección se introducirán los distintos parámetros magnéticos que se utilizarán para el análisis de los resultados obtenidos.

Para llevar a cabo el estudio de las propiedades magnéticas de las muestras es necesario conocer la influencia de las energías que gobiernan su magnetización \mathbf{M} . Si recordamos lo visto en la sección 1.3.1, sabemos que las energías están vinculadas a determinadas constantes que las caracterizan, siendo M_s la asociada a la magnetostática, A a la de intercambio y K_1 a la magnetocristalina. Estas constantes se presentan en la Tabla 3.3 para las aleaciones de Fe-Ni bajo estudio. Los valores de K_1 y $\mu_o M_s^2$ fueron extraídos de las referencias [41, 77] mientras que el valor de A está respaldado por numerosos trabajos [41, 44, 60, 58, 78].

Aun más importante que los valores de las constantes de las energías son las relaciones que se pueden definir a través de éstas, ya que permiten determinar las energías que dominan en el material y sus posibles consecuencias. En la sección 1.3.1 se han introducido las longitudes y/o parámetros característicos más relevantes cuyos valores calculados a partir de la Tabla 3.3 se disponen en la Tabla 3.4.

3.2.2. Estudio de los ciclos de histéresis

Para poder medir un ciclo de histéresis de forma correcta es necesario tener suficiente campo magnético externo \mathbf{H} para que la muestra llegue a su magnetización de saturación M_s , ya que de esta manera los valores encontrados de remanencia M_r y coercitividad H_c serán los más cercanos al valor real. Esto está relacionado con la irreversibilidad de los procesos de inversión en los materiales ferromagnéticos.

Se utilizó la magnetometría de muestra vibrante, mencionada en la sección de técnicas experimentales 2.3, para medir los lazos M-H de las tres muestras de este trabajo. En la Figura 3.7 se muestran los ciclos de histéresis obtenidos del VSM sin modificar (datos crudos) cuando el campo magnético \mathbf{H} del equipo se orientaba en la dirección de los ejes de los nanohilos. Experimentalmente se observa que los 2 T provistos por el electroimán del equipo fueron suficientes para saturar todas las muestras porque se consigue que el momento magnético \mathbf{m} se

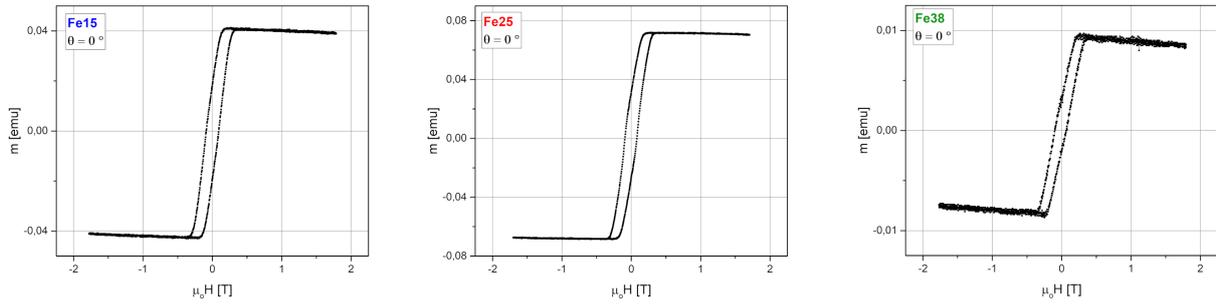


Figura 3.7: Ciclos de histéresis obtenidos directamente del VSM con el campo magnético \mathbf{H} orientado en la dirección de los ejes de los nanohilos.

mantenga casi constante luego de determinado valor de \mathbf{H} . Sin embargo, si se presta atención, se puede ver que los lazos m - H tienen una leve inclinación negativa que es más pronunciada en la muestra Fe38. Esto se debe a una combinación de dos factores: la existencia de la membrana de OAA y una masa de los nanohilos relativamente pequeña. Las muestras bajo estudio están formadas no sólo por nanohilos ferromagnéticos, sino también por la membrana de alúmina que es diamagnética. Entonces, cuando se midieron las curvas de magnetización se combinaron ambas contribuciones. En general, el ferromagnetismo debería opacar al diamagnetismo ya que el primero es varios órdenes de magnitud más grande. Sin embargo, como la masa de los nanohilos, relativa a la masa de la membrana, es mucho menor, los efectos diamagnéticos se vuelven relevantes.

Entonces, el primer tratamiento analítico fue sustraer esta señal diamagnética que no es significativa para nuestro trabajo. El procedimiento consistió en plantear las contribuciones ferromagnética m_f y diamagnética m_d

$$m(H) = m_f(H) + m_d(H) \quad (3.1)$$

y luego suponer que para campos altos ($\mu_o H > 1$ T) la contribución ferromagnética ya está completamente saturada, es decir, $m_f(H) = m_s$. Sabiendo que el momento magnético \mathbf{m} tiene una relación lineal con \mathbf{H} en los diamagnetos la expresión anterior puede escribirse como:

$$m = m_s + \tilde{\chi}H \quad (3.2)$$

con $\tilde{\chi} < 0$ la susceptibilidad extensiva asociada a la membrana de alúmina. Utilizando los datos experimentales para campos $\mu_o H > 1$ T se puede conseguir el valor de $\tilde{\chi}$ mediante un ajuste lineal y a partir de la Ecuación 3.2 eliminar la señal diamagnética de los ciclos de histéresis.

Es necesario mencionar que para tener lazos M - H es necesario conocer la masa o el volumen de los nanohilos ya que experimentalmente se obtiene el momento magnético \mathbf{m} que es una cantidad extensiva. Tener un valor preciso de estas cantidades es muy complicado de conseguir para muestras de dimensiones nanométricas, por eso en este trabajo se estudiaron ciclos de histéresis normalizados al valor de saturación m_s . En la Tabla 3.5 se indican los valores m_s de cada muestra.

Las curvas de magnetización de los materiales son altamente sensibles a la estructura cristalina y a la forma del sistema ya que \mathbf{M} se orienta según dicten las distintas energías involucradas

Tabla 3.5: Valores importantes extraídos de los ciclos de histéresis de las muestras estudiadas: momento magnéticos de saturación m_s , magnetización remanente normalizada m_r/m_s , campo coercitivo H_c y campo de saturación H_s medido en la rama superior.

Muestras	$m_s \times 10^{-2}$ [emu]	m_r/m_s [%]		H_c [mT]		H_s [mT]	
		0° (PA)	90° (PE)	0° (PA)	90° (PE)	0° (PA)	90° (PE)
Fe15	4 ± 1	44 ± 3	2 ± 3	90 ± 8	7 ± 8	210 ± 10	550 ± 10
Fe25	6 ± 1	41 ± 3	2 ± 3	86 ± 8	9 ± 8	240 ± 10	690 ± 10
Fe38	$0,9 \pm 0,1$	30 ± 5	2 ± 5	81 ± 8	8 ± 8	240 ± 10	520 ± 10

como hemos visto en las secciones 1.3.1 y 1.3.2. Para lograr estudiar el comportamiento e inferir sobre la estructura interna de los nanohilos se han medido los ciclos de histéresis para distintas orientaciones del campo externo \mathbf{H} con respecto al eje longitudinal de los nanohilos. Se denota por PA (paralelo) a las mediciones con el campo \mathbf{H} alineado con los ejes de los nanohilos y por PE (perpendicular) a las mediciones con el campo \mathbf{H} a 90° respecto de los ejes de los nanohilos (ver Figura 3.8). Luego de quitar la señal diamagnética, de normalizar, de centrar y suavizar los lazos m-H se obtienen las curvas de la Figura 3.9.

En las Figuras 3.9 b), d) y f) se observa como el lazo magnético se va ensanchando a medida que el campo \mathbf{H} se comienza a alinear con el eje de los nanohilos. De este comportamiento se observa lo siguiente:

1. La remanencia M_r crece de 90° a 0° indicando una preferencia de la magnetización a orientarse a lo largo de los nanohilos.
2. La coercitividad H_c también crece de 90° a 0° , esto indica mayor coste energético para lograr invertir los momentos magnéticos.
3. El campo de saturación H_s decrece de 90° a 0° indicando menor resistencia anisotrópica a medida que el campo se alinea con el eje de los nanohilos.

Los ítems anteriores sugieren que el eje de fácil magnetización se encuentra a lo largo del eje de los nanohilos (1) y que la anisotropía de forma tiene un rol importante en mantener los momentos magnéticos alineados sobre ese eje ya que esta impone una mayor barrera energética para la inversión a 0° (2). Del mismo modo, se puede reconocer el eje de difícil magnetización a los 90° por similares argumentos.

La Tabla 3.5 recopila para las direcciones PA y PE las magnitudes principales de los ciclos de histéresis de cada una de las muestras estudiadas en este trabajo. Notar que tanto la coercitividad H_c como la remanencia normalizada (o *squareness*) m_r/m_s son indistinguibles entre las muestras para la orientación PE. También se observa que ambas cantidades decrecen con el porcentaje de Fe, a diferencia de la magnetización de saturación M_s y la constante magnetocristalina K_1 que aumentan. Respecto al campo de saturación H_s es interesante notar cómo para la orientación PA no hay un cambio sustancial entre muestras, lo que posiblemente se deba a que para estas composiciones no hay demasiada diferencia en la magnetización de saturación M_s (ver valores teóricos en la Tabla 3.3); en cambio, para la orientación PE el campo de saturación H_s está sujeto a la

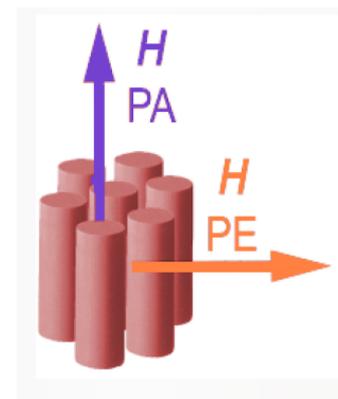


Figura 3.8: Esquema de la orientación de los nanohilos con el campo \mathbf{H} .

anisotropía del sistema. Como la anisotropía magnetocristalina es baja con respecto a la de forma en los nanohilos (valores $\kappa \ll 1$, Tabla 3.4), entonces H_s se incrementa en los nanohilos más largos.

Un detalle que se observa en estos lazos es un ensanchamiento alrededor del centro de los ciclos principalmente para los ángulos más pequeños. Esto generalmente puede estar asociado a la existencia de, como mínimo, dos contribuciones ferromagnéticas que pueden provenir de diversas fuentes. En este trabajo proponemos las que nos parecen más adecuadas según la información que disponemos. Estas son: 1) distribución de largos de los nanohilos (como se observan en las Figuras 3.2 y 3.3); 2) la presencia de otras fases magnéticas como podrían ser la wustita para las muestras Fe15 y Fe25, o la existencia de α -Fe en la muestra Fe38; 3) la existencia de una fase ordenada (por ej. la $L1_2$) junto con la fase desordeanda que no fue detectada con DRX 3) distribución de tamaños de cristalitos y/o dominios magnéticos.

3.2.3. Susceptibilidad

En la sección 1.3.2 definimos la susceptibilidad diferencial χ a partir de la Ecuación 1.12 y comentamos que esta cantidad proveía información acerca de las distribuciones de campos de inversión relacionados con los cambios de dirección de los momentos magnéticos del sistema cuando hay un campo externo.

En este trabajo derivamos la rama superior del ciclo de histéresis para determinar la susceptibilidad de cada muestra.

La Figura 3.10 reúne las susceptibilidades para las distintas orientaciones del campo \mathbf{H} con los nanohilos. Al observarlas, se pueden distinguir dos máximos que se alejan del origen a medida que aumenta el ángulo θ , los cuales se vuelven indistinguibles a partir de los 75° aproximadamente. Estos dos picos en la susceptibilidad se corresponden con la forma escalonada del ciclo de histéresis la cual habíamos asociado con una doble contribución magnética en la sección anterior.

Los campos magnéticos asociados a cada máximo H_χ tienen una interpretación similar al campo coercitivo H_c ya que son los valores alrededor de los cuales el sistema se vuelve altamente sensible provocando variaciones bruscas de la magnetización, es decir, inversiones de numerosos momentos magnéticos simultáneamente.

Es interesante notar que cerca de la orientación PA el comportamiento es diferente que cerca de la orientación PE. Mientras que en la primera situación hay dos distribuciones bien diferenciadas tanto en posición como en intensidad, en la segunda situación pareciera que el sistema adoptara un comportamiento único. Esta anisotropía en la susceptibilidad podría respaldar algunas suposiciones, como por ejemplo la doble contribución magnética debido a la distribución de largos de los nanohilos, ya que para la orientación PA influiría pero en la orientación PE no.

Un comentario extra que se puede hacer es que en todas las muestras el pico H_{χ_2} de la susceptibilidad ocurre en campos positivos (alrededor de los 100 mT), lo que sugiere una participación de los campos demagnetizantes en la inversión magnética provocando que ésta ocurra aún cuando el campo aplicado no ha cambiado de dirección. Teniendo esto en cuenta, se puede explicar el desplazamiento de este pico hacia campos más positivos a medida que el ángulo θ crece, ya que el factor demagnetizante aumenta debido a la geometría cilíndrica de los nanohilos y en consecuencia también lo hace el campo demagnetizante \mathbf{H}_d (recordar que en la dirección

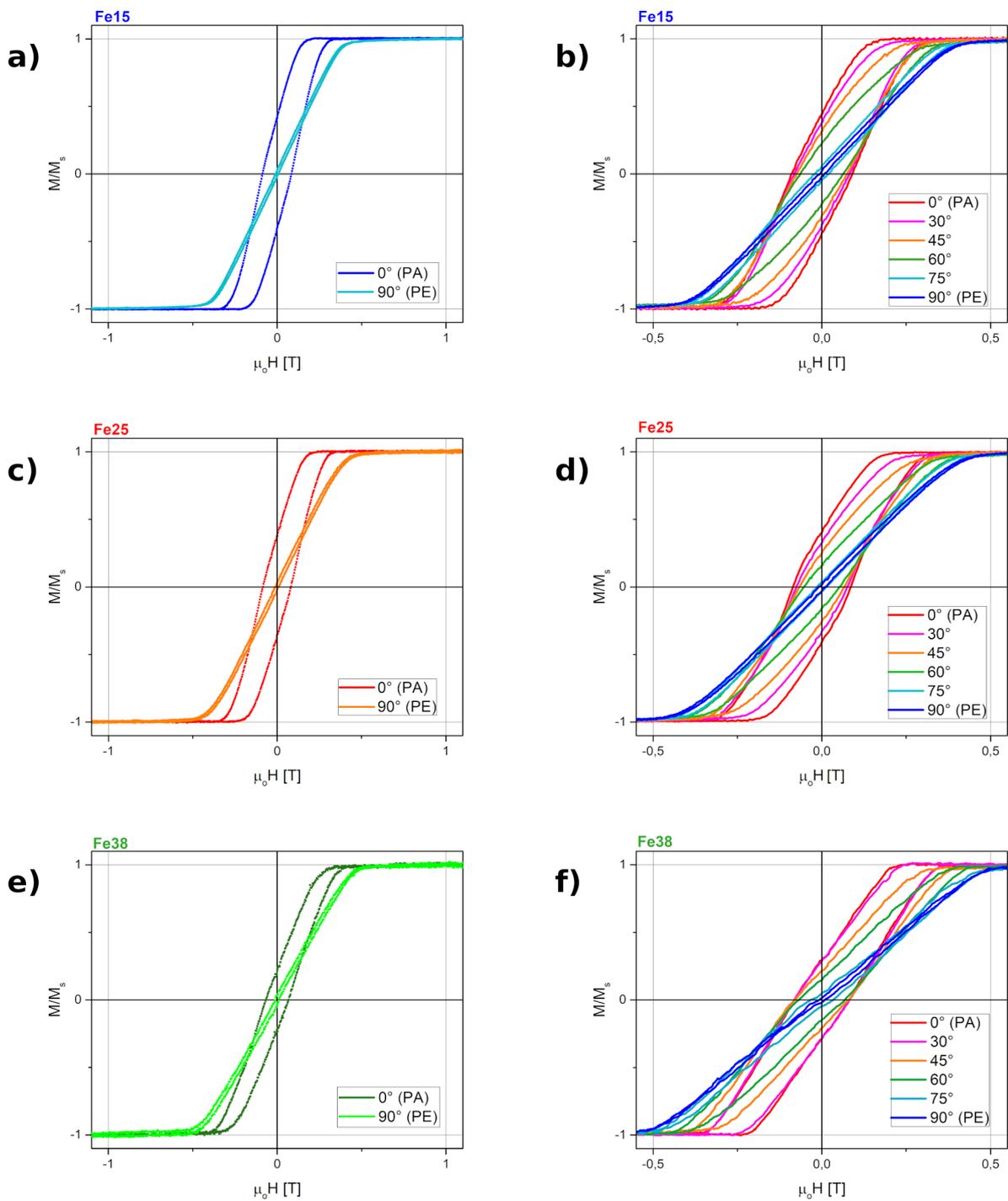


Figura 3.9: Ciclos de histéresis de las muestras estudiadas, para distintas direcciones entre el campo aplicado y el eje de los nanohilos. En la columna de la izquierda se muestran los ciclos en dirección PA y PE, mientras que en la columna derecha se grafican los ciclos para varios ángulos.

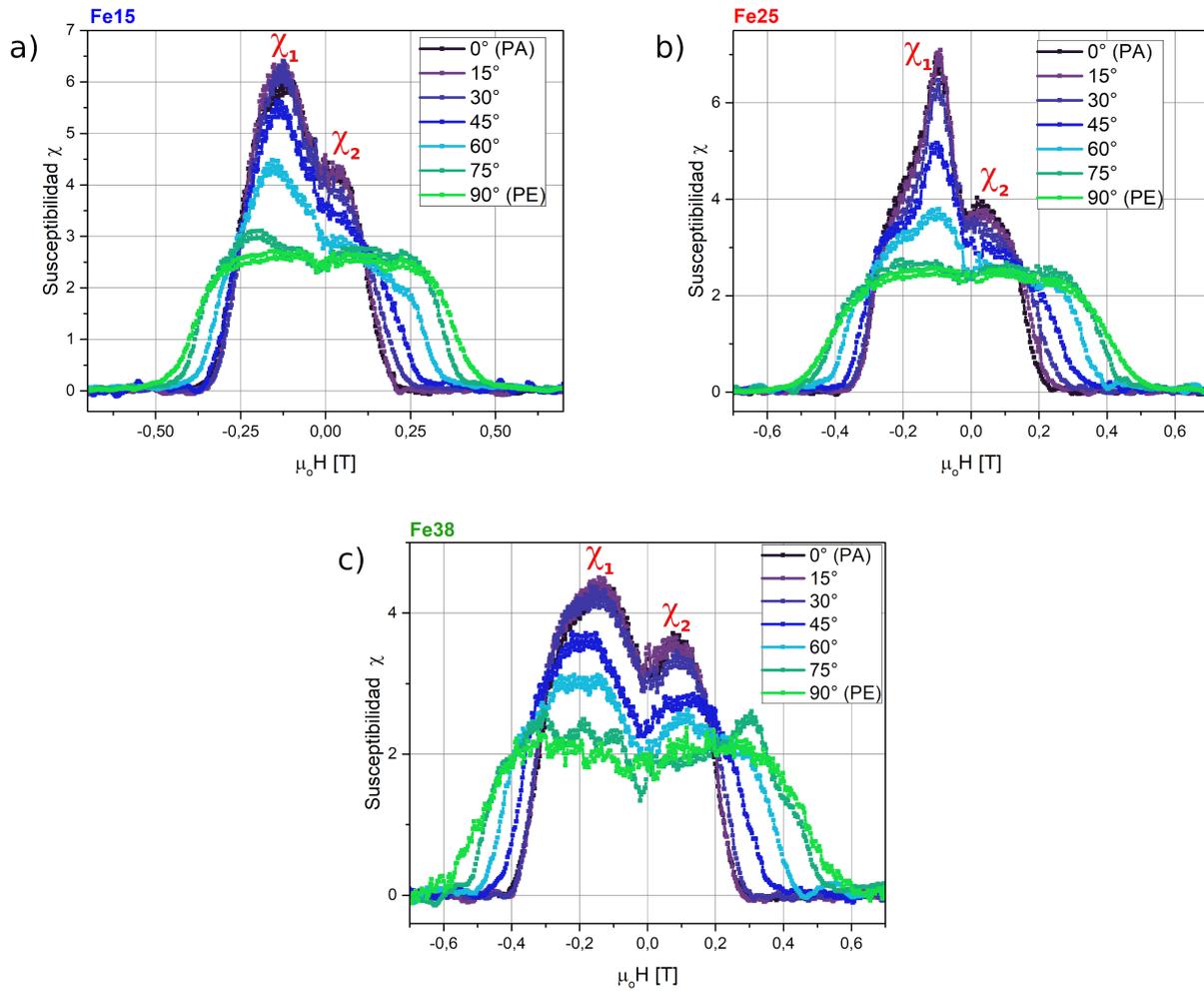


Figura 3.10: Susceptibilidad de las muestras estudiadas, para distintas direcciones entre el campo aplicado y el eje de los nanohilos. Los símbolos χ_1 y χ_2 denotan los dos máximos de cada curva.

PA, $N \sim 0$, mientras que en la dirección PE, $N \sim 0,5$. También se puede volver a la sección 1.3.3 donde se aproxima la geometría por un elipsoide).

3.2.4. Mecanismos de inversión de la magnetización

En la sección 1.3.3 se introdujeron inicialmente algunos modelos muy simples para describir la estructura magnética de un nanohilo para luego pasar a investigaciones más actuales de las cuales se tomaron resultados teóricos que describen en mayor profundidad los mecanismos de magnetización y cómo se ven condicionados por la policristalinidad, los campos dipolares, las características magnéticas de material, entre otras. En esta sección del trabajo haremos uso de aquellas descripciones comenzando con la aproximación elipsoidal.

De las Ecuaciones 1.15 y 1.16 se obtuvieron los factores demagnetizantes teóricos que corresponden a un elipsoide prolado de semiejes $c = L/2$ y $a = D/2$, donde L y D son el largo y diámetro de los nanohilos, respectivamente. En la Tabla 3.6 se muestran los valores obtenidos para cada una de las muestras.

Tabla 3.6: Factores demagnetizantes de las muestras estudiadas calculados a partir de las Ecuaciones 1.15 y 1.16 con los datos de la Tabla 3.1.

Muestras	N_a	N_c
Fe15	$\sim 0,5$	$1,4 \times 10^{-4}$
Fe25		$4,8 \times 10^{-5}$
Fe38		$1,7 \times 10^{-3}$

Siguiendo el análisis, se utilizó la Ecuación 1.17 para evaluar si hay formación de paredes de dominio dentro del elipsoide (nanohilo). A partir de los valores de las Tablas 3.2, 3.3 y 3.6 se obtienen radios críticos r_{sd} muy pequeños, alrededor de los 3,5 Å, tamaños similares al parámetro de red a_o . La Figura 3.11 muestra la resolución gráfica utilizada en la que se observan las intersecciones de ambos miembros de la Ecuación 1.17.

El radio crítico también se puede evaluar usando que $N_c \approx 0$ por lo que tendríamos $\ln\left(\frac{2r_{sd}}{a_o} - 1\right) \approx 0$ y entonces $r_{sd} \approx a_o$.

Ya que los nanohilos de este trabajo tienen radios de 34,5 nm, cien veces más grandes que el radio crítico r_{sd} , es evidente que la estructura multidominio es la más preferente por los nanohilos. Lo que nos lleva al siguiente modelo (ver sección 1.3.3) en el que suponemos que el nanohilo está compuesto por dominios esféricos idénticos que, en primera aproximación, vamos a considerar que son del tamaño de los cristalitas del nanohilo cuyos diámetros están en la Tabla 3.2.

En este nuevo modelo se desea ver el tipo de magnetización que adoptaría una de esas esferas (dominio magnético) dentro del nanohilo. En la Figura 3.12 se grafican las energías dadas por las ecuaciones 1.18 en función del radio R de la esfera. Cada una corresponde a una configuración magnética y el sistema preferirá la que requiera menor energía.

Para $R \sim R_{cristalito}$ (ver Tabla 3.7) se observa que la configuración óptima es la de pared de dominio (curva verde), sin embargo existe una condición para que esta configuración sea posible: el ancho de la pared no puede ser más grande que la propia partícula, es decir, se tiene que cumplir que $\Delta < 2R$. Ya que estas muestras poseen anisotropía cristalina muy baja, es decir, valores muy pequeños de K_1 comparados con la constante de intercambio A , se tienen tamaños de paredes cientos de veces más grandes que R, ver Tabla 3.7. Por esta razón, la configuración de pared de dominio no puede ocurrir y es denotada con línea punteada en la Figura 3.12.

Quedando las configuraciones (a) y (c) como las únicas competentes, se logra ver que en todos los casos la magnetización uniforme es la favorecida. Cuantitativamente se tiene que $R_{cristalito} < R_c$ en todas las muestras, donde R_c es el radio en el que $g_a = g_c$, es decir, radio en el cual esas configuraciones son energéticamente iguales.

Con una idea preliminar de la estructura magnética dentro de un nanohilo, ahora se desea incursionar en el proceso de magnetización del sistema cuando los momentos magnéticos son sometidos a campo externo \mathbf{H} . En las dos últimas partes de la sección 1.3.3 se ha comentado

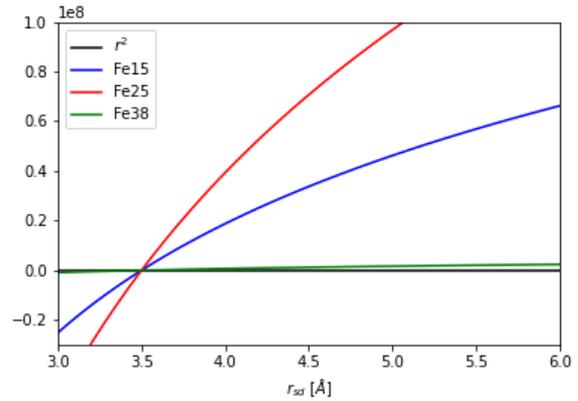


Figura 3.11: Resolución gráfica de la Ecuación 1.17.

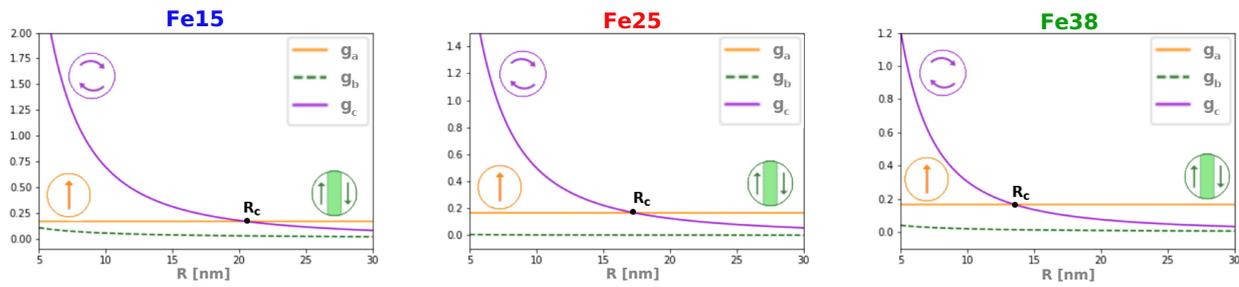


Figura 3.12: Energías de las diferentes configuraciones en dominios esféricos para cada muestra. Las funciones vienen dadas por las Ecuaciones 1.18.

Tabla 3.7: Esta tabla compara los radios de los cristalitos $R_{cristalito}$ con los radios críticos R_c para los cuales $g_a = g_c$ y también con los tamaños de pared de dominio Δ . Estos valores permiten determinar la configuración de los dominios al observar la Figura 3.12.

Muestras	$R_{cristalito}$ [nm]	R_c [nm]	Δ [nm]
Fe15	9 ± 4	20 ± 3	520 ± 20
Fe25	7 ± 3	17 ± 2	$(4 \pm 8) \times 10^3$
Fe38	4 ± 1	14 ± 1	610 ± 30

sobre la complejidad de los arreglos de nanohilos haciendo hincapié en las interacciones dipolares entre los mismos y en cómo las imperfecciones del sistema inducen mecanismos de nucleación y propagación de paredes de dominio cuando se aplica campo externo. Estos modos de inversión de la magnetización controlan la coercitividad de los nanohilos, por lo que resulta interesante estudiar el comportamiento de la coercitividad en función del ángulo θ , entre el eje longitudinal de los nanohilos y el campo aplicado. En la Figura 3.13 (a) se presenta cómo varía H_c en función de θ para las muestras estudiadas.

Se observa un comportamiento muy similar en las tres muestras, incluso en magnitud, en todo el rango de θ . La coercitividad decrece desde la dirección PA hacia la dirección PE de acuerdo con la fuerte anisotropía de forma de estos sistemas.

Se ha encontrado que tal comportamiento puede ser descrito adecuadamente por el MIM de vórtice con corrección dipolar. Este mecanismo se caracteriza por minimizar la energía magnetostática a costa de la de intercambio y de la anisotropía cristalina, lo que concuerda con estos sistemas dado que la energía magnetostática es siempre la más influyente. Además, trabajos como el de Ivanov et al. [79] han encontrado, por medio de simulaciones, que en nanohilos de Permalloy con diámetros mayores a 40 nm la reversión magnética ocurre mediante la propagación de una única pared de dominio a través del modo de vórtice.

Los datos de la Figura 3.13 (a) fueron ajustados con la Ecuación 1.19 utilizando los valores característicos de cada muestra. Para el valor de k se ha optado por emplear un núcleo de inversión con la geometría de elipsoide prolado como forma generalizada. Su valor es $k = 1,2049$ [52]. En la Figura 3.14 se muestran los ajustes obtenidos para cada muestra y en la Tabla 3.8 se resumen las cantidades importantes obtenidas a partir de éstos.

Comparando las constantes magnetocristalinas K_1 del material en bulk (ver Tabla 3.3) con los valores obtenidos de la anisotropía efectiva K_{eff} , se puede observar una diferencia de hasta cuatro órdenes de magnitud. Esta diferencia se puede atribuir a la anisotropía de forma $K_{sh} = \mu_0 M_s^2 \Delta N / 2$ de los nanohilos, donde ΔN es la diferencia entre los factores demagnetizantes en

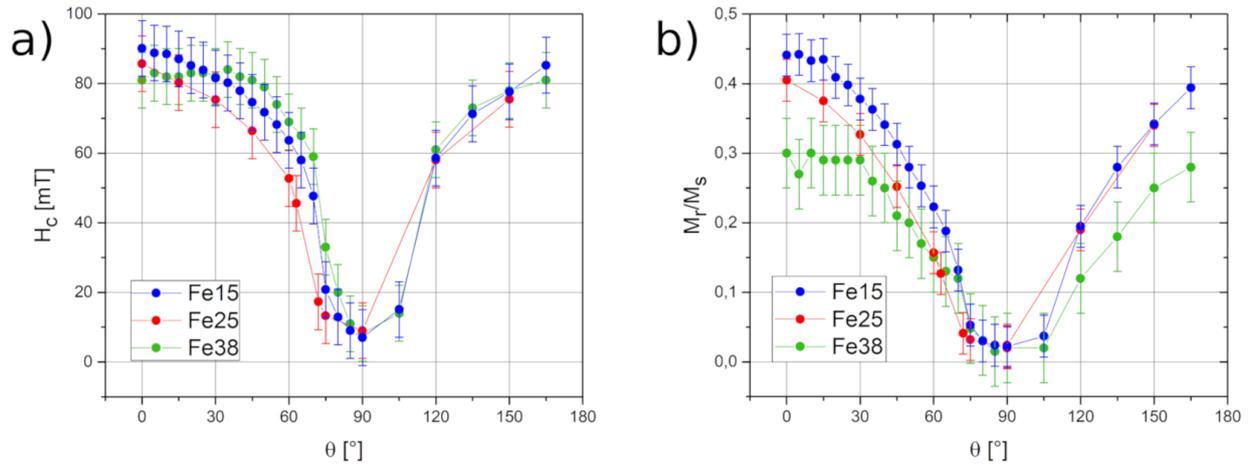


Figura 3.13: Valores de coercitividad (a) y remanencia reducida (b) para las distintas direcciones de medición entre el campo aplicado y el eje de los nanohilos.

Tabla 3.8: Valores obtenidos del ajuste de los gráficos de coercitividad de la Figura 3.14.

Muestra	$K_{eff} [\times 10^5 \text{ J/m}^3]$	N_{eff}	n_{\parallel}	n_{\perp}	Bondad del ajuste r^2
Fe15	-1,3	-0,13	0,16	0,42	0,97
Fe25	-1,8	-0,13	0,18	0,41	0,96
Fe38	-1,6	-0,073	0,13	0,44	0,93

la dirección PA y PE. La magnetización de saturación M_s se incrementa con el contenido de Fe, pero la relación de aspecto varía ampliamente entre las muestras, y en particular, la de las composiciones Fe15 y Fe25 tiene mucha incertidumbre debido a sus distribuciones de largo (ver Tabla 3.1). Podemos concluir que la anisotropía efectiva posee una gran contribución de la anisotropía de forma, pero no es posible afirmar que es controlada totalmente por ésta.

También se destaca que tanto K_{eff} como N_{eff} son negativos para todas las muestras. Al observar el modelo de vórtice utilizado (Ecuación 1.19) se llega a la conclusión de que los campos dipolares se oponen a los campos de anisotropía reduciendo la coercitividad neta del sistema al favorecer la orientación de los momentos magnéticos en la dirección PE al eje longitudinal de los nanohilos.

Los valores de N_{eff} son muy parecidos entre muestras y esto puede deberse a que la porosidad y el diámetro de los nanohilos sean los mismos en éstas.

Los factores demagnetizantes del núcleo inversor fueron calculados imponiendo la condición $n_{\parallel} + 2n_{\perp} = 1$ y asumiendo una geometría de elipsoide prolado. Se encontró que $n_{\perp} > n_{\parallel}$ en las tres muestras lo que concuerda con la propuesta de núcleo, aunque no garantiza que ésta sea verdad. Ambos factores demagnetizantes son similares entre las muestras indicando que los volúmenes de los elipsoides prolados que se usan para aproximarlos no dependen fuertemente de la relación de aspecto de cada sistema.

Los resultados encontrados con el ajuste del mecanismo de vórtice fortalecen lo que se observa en los ciclos de histéresis ya que la interacción dipolar entre nanohilos genera un efecto demagnetizante en la dirección PE, como si se tratara de una lámina delgada, y genera el aspecto inclinado que tienen las curvas, ver Figura 3.9. De esta manera se reduce la remanencia, lo cual

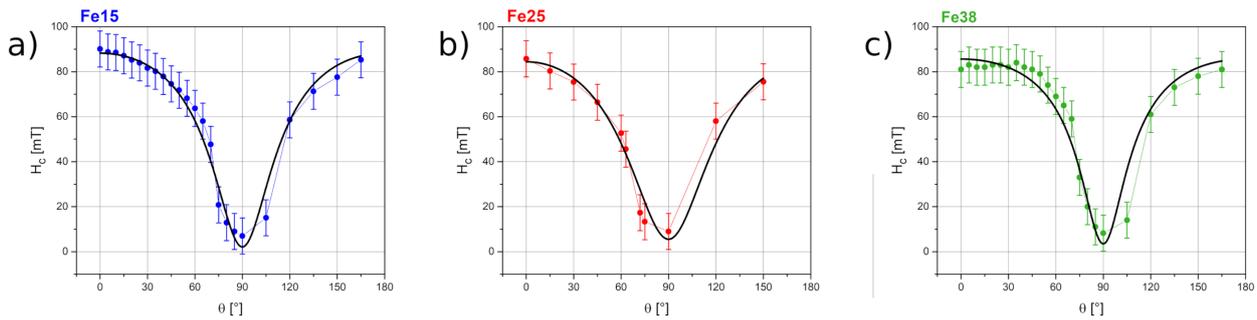


Figura 3.14: Ajuste de la coercitividad en función del ángulo mediante el mecanismo de inversión de vórtice para las muestras estudiadas en este trabajo.

es más notable en la dirección PA, ya que si se observan los valores de remanencia en esa dirección ninguno supera el 0,5 (ver Figura 3.13 (b)). Este efecto no es lo suficientemente fuerte como para cambiar el eje fácil de magnetización al plano perpendicular a los nanohilos, pero sí para compensar la anisotropía de forma haciendo visible su efecto.

Trabajos como los de Ivanov et al. [79] o Fernandez-Roldan et al. [80, 81] muestran una amplia investigación, mediante simulaciones numéricas, sobre mecanismos de reversión en nanohilos de materiales comunes en la literatura, entre ellos el Permalloy. Estos autores encuentran remanencias altas y ciclos de histéresis “cuadrados” en todas las muestras que poseen anisotropía magnetocristalina baja y a pesar de que se comenta sobre las interacciones dipolares, no se presentan excepciones en donde su influencia modifica el comportamiento del arreglo de nanohilos. Por el contrario, muestras texturadas en la dirección PE con alta anisotropía magnetocristalina, como el caso del Co(100) o el Co hcp, presentan ciclos de histéresis más acordes a los que obtenemos en este trabajo y estados remanentes formados por múltiples vórtices a lo largo del nanohilo.

Si bien las muestras de Fe-Ni estudiadas en este trabajo tienen anisotropía magnetocristalina ínfima comparada con la de forma, es posible que la estructura ordenada de nanohilos dé lugar a una anisotropía que favorezca la orientación de los momentos magnéticos en el plano de los nanohilos y contrarreste la anisotropía dada por la alta relación de aspecto de los mismos. Esta idea invita a pensar que el estado remanente de los nanohilos no corresponde a dominios simples sino que podría adoptar estructuras más complejas en las que intervengan vórtices, tal como ocurre con el Co [79, 80]. Esto serviría de puente para explicar por qué existen dos contribuciones magnéticas en los ciclos de histéresis de este trabajo, ya que el pico χ_2 a campos positivos en la susceptibilidad podría ser producto de un efecto de “relajación” de los momentos magnéticos cuando se disminuye el campo externo, es decir que al dejar de saturar, los espines podrían reorganizarse en estructuras, por ejemplo de tipo vórtice, aun cuando \mathbf{H} todavía no habría cambiado de signo.

La hipótesis para explicar la distribución de campos de inversión a $H > 0$ quedará pendiente para intentar resolverla en investigaciones posteriores pero es interesante saber que los mismos autores Fernandez-Roldan et al. [81] consideran que la estructura de dominios magnéticos no es única, sino que depende de los parámetros del material y que las propiedades nanométricas pueden incluso generar estados metaestables que produzcan configuraciones topológicamente no triviales dentro de los nanohilos. Tal variedad de configuraciones probablemente están todavía por descubrirse y por eso creemos que no es desacertado pensar que en las muestras de este

trabajo haya condiciones inusuales de reversión magnética.

A modo de ejemplo se pueden nombrar algunos mecanismos de reversión novedosos que se están estudiando actualmente como los *skyrmions* o los *hedgehogs* [82] u otros trabajos como el de Ehrmann et al. [83] en el que estudian diversos modos de inversión tipo vórtice en nanodiscos que podrían tener utilidad a futuro en nanohilos.

3.3. Conclusiones

Se sintetizaron nanohilos de $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ ($x = 15, 25$ y 38) dentro de membranas de óxido de aluminio anodizado (OAA) con estructura hexagonal de alto grado de orden de poros por medio de electrodeposición.

Se obtuvieron nanohilos de gran relación de aspecto ($A_r > 10$), con diámetros iguales en todas las muestras ($D = (65 \pm 5)$ nm) y pocos defectos superficiales. Las muestras Fe15 y Fe25 presentaron una distribución no uniforme en el largo L de los nanohilos y se encontraron tamaños de cristalitos entre 3 y 6 veces más pequeños que el diámetro de los nanohilos.

A continuación dejaremos planteado un análisis final de lo que se ha obtenido, las interpretaciones que se han dado, la información concluyente y las cuestiones que aún quedan sin resolver:

1. El análisis de la microestructura indica con gran seguridad la existencia de una única fase cristalina común a las tres muestras, correspondiente a la fase desordenada γ -Ni(Fe) respaldada por los diagramas de fase encontrados en la literatura. Lo anterior sugiere que los elementos están aleados y se podría verificar más adelante con un estudio de TEM. No es posible discernir la presencia de su contraparte ordenada ($L1_2$) mediante DRX pero tampoco se puede descartar la presencia de esta fase en cantidades menores al límite de detección de esta técnica (~ 1 -2%). En las puntas de los nanohilos se encuentran fases secundarias asociadas a óxidos (wustita, α -Fe) que posiblemente se han formado durante la exposición al ambiente. Estos óxidos sólo se encuentran en las puntas de los nanohilos ya que no se observan en los difractogramas de los nanohilos sueltos. Prevemos realizar estudios posteriores con mayor cantidad de muestra para obtener información más precisa de la microestructura.
2. Los ciclos de histéresis determinan un eje de fácil magnetización en la dirección longitudinal a los nanohilos (PA) tal y como se espera de estructuras de gran relación de aspecto y de baja anisotropía magnetocristalina. Los valores de coercitividad bajos en la dirección PA (~ 90 mT) se corresponden con los encontrados en la literatura para nanohilos con composiciones cercanas al Permalloy. Del mismo modo, en la dirección perpendicular a los hilos (PE) se observa un eje más difícil de magnetizar con coercitividad casi nula y con los campos de saturación más altos.
3. La remanencia se ve drásticamente afectada por la interacción dipolar entre nanohilos y este efecto se refleja claramente en la inclinación de los ciclos de histéresis. El modelo de reversión por vórtice utilizado predice campos dipolares que contribuyen a incrementar la coercitividad pero, que a su vez provocan la existencia de una anisotropía efectiva que favorece la disposición de los momentos magnéticos en el plano perpendicular al eje longitudinal de los nanohilos a pesar de que el eje de fácil magnetización es en la

dirección PA. Este comportamiento podría ser explicado por: i) la existencia de alguna fase con alta anisotropía magnetocristalina que logre compensar a la de forma mediante una textura cristalográfica accidental en la dirección PE. Sin embargo, en el análisis de microestructura no se encuentra ninguna fase de este tipo ni tampoco impurezas que pudieran generarla. ii) Una interacción dipolar lo suficientemente alta como para generar estructuras magnéticas dentro de los nanohilos que prefieran “acomodarse” en el plano perpendicular a la dirección PA (por ej. vórtices). iii) Mecanismos que aún no han sido identificados.

4. La susceptibilidad diferencial χ presenta una distribución de campos de inversión con dos máximos bien diferenciados hasta ángulos $\theta \sim 75^\circ$. El pico χ_1 que ocurre en campos $H < 0$ lo asociamos con la reversión natural de los momentos magnéticos del nanohilo que ocurre cuando el campo externo los obliga a invertirse. Sin embargo, el segundo pico, χ_2 , que ocurre a campos $H > 0$, es más controversial. Algunas hipótesis que se sugieren/rechazan son: i) la existencia de una fase no identificada que pudiera aportar esta otra reversión de espines. No se espera que los óxidos contribuyan de forma tan marcada en las curvas de magnetización y no parece factible la existencia de contaminantes en las muestras. ii) No cabe la posibilidad de que sea un error de medición del VSM ni del operador ya que se ha verificado midiendo en distintos momentos las mismas muestras y otras de composición diferente a las que se presentan en este trabajo, obteniéndose siempre los mismos lazos de histéresis en distintas condiciones. iii) Se considera posible que la distribución de largos de los nanohilos pudo haber generado este comportamiento ya que podría ser que los momentos magnéticos de los hilos más cortos se invirtieran antes que los de los hilos más largos. Sin embargo, la muestra Fe38 presenta uniformidad en su longitud y aun así posee doble pico de susceptibilidad. iv) La idea que mejor se adapta a lo observado (aunque tenga sus inconvenientes y sea difícil de demostrar) es la de considerar que los nanohilos adoptan una estructura magnética formada por vórtices, producto de la interacción con sus vecinos (interacción dipolar). Esto está confirmado ya que el ajuste de H_c vs θ se corresponde muy bien con el modelo para vórtices. Así, el pico observado a campos positivos en la susceptibilidad sería producto de la organización de los momentos magnéticos en esta configuración cuando dejan de estar saturados por el campo externo. Puede pensarse que la configuración de vórtices es tan estable que cuando el campo aplicado para saturar comienza a disminuir, incluso manteniendo la dirección, el sistema tiende a recuperar su configuración de vórtices, lo que resulta en el pico χ_2 .

A futuro se prevé mejorar en los siguientes aspectos:

1. Fabricar muestras con mejor control de las variables, como por ejemplo tener nanohilos con el mismo largo o abarcar mayor rango de composición.
2. Realizar estudios con más detalle como por ejemplo DRX o TEM con muestras más masivas o mediciones más abundantes de la coercitividad alrededor de los ángulos donde hay mayor cambio de curvatura.
3. Implementar otras técnicas (como viscosidad magnética o FORC) a las que no se ha podido acceder para poder profundizar en la comprensión de los mecanismos de reversión involucrados y en la estructura de dominios de los nanohilos.

4. Investigar el comportamiento de la magnetización en función de la temperatura.

Apéndice A

Composición de las muestras

Este anexo pretende mostrar los resultados que permitieron identificar la composición de las muestras sin sobrecargar el capítulo 3.

Para obtener la composición de FeNi de cada muestra se hizo un microanálisis utilizando el detector EDS del microscopio electrónico de barrido (SEM) perteneciente al LAMARX en la FAMAF-UNC (ver sección 2.3.1).

Este equipo permite medir sobre zonas de la muestra como se ve en las Figuras A.1, A.2 y A.3. De cada zona se obtiene un espectro de energías con picos característicos de los distintos elementos que componen la muestra. Como las muestras están formadas por la membrana más los nanohilos, los espectros muestran además de Fe y Ni, elementos como O, Al, Au y/o P relacionados con la alúmina o con soluciones químicas utilizadas en el proceso de fabricación de la muestra (capítulo 2).

Las Tablas A.1, A.2 y A.3 sólo muestran los porcentajes atómicos del Fe-Ni para cada espectro de las Figuras A.1, A.2 y A.3. Ya que hay otros elementos presentes, los porcentajes de Fe-Ni no representan la cantidad real de estos elementos dentro de los nanohilos. Para obtener la verdadera composición debemos calcular la cantidad relativa de Fe respecto de Ni de la siguiente manera:

$$\text{Fe}^R = \frac{\text{Fe}^E}{\text{Fe}^E + \text{Ni}^E} \quad (\text{A.1})$$

donde Fe^R es el porcentaje atómico real de Fe en los nanohilos mientras que Fe^E y Ni^E son los porcentajes de Fe y Ni, respectivamente, obtenidos de los espectros de energía.

La muestra que denotamos por Fe38 tenía nanohilos cortos por lo que decidimos que las zonas de medición abarcaran casi todo el largo de los nanohilos (ver Figura A.3); en cambio, las muestras denotadas por Fe15 y Fe25 tenían nanohilos mucho más largos entonces decidimos fragmentar la zona de medición en tres lugares: cerca de la base de los nanohilos, al medio de éstos y alrededor de la puntas superiores (ver Figuras A.1 y A.2).

Para el caso de la muestra Fe38 el valor medio se calculó directamente a partir de todos valores Fe^R de cada espectro.

Para las muestras Fe15 y Fe25 se calcularon valores medios por cada zona (baja, media y alta). En la muestra Fe15 también se calculó el valor medio entre los espectros 1, 2', 4' y 7 que abarcaban todos los nanohilos. En ambas muestras se descartó la composición obtenida a partir de las zonas altas ya que se encontraban valores diferentes a los de las otras zonas y por

ende no eran representativos de la muestra¹.

La Tabla A.4 resume los valores finales medios de Fe obtenidos de todos los espectros de energía para cada muestra de este trabajo.

Tabla A.1: Composición en la muestra Fe15. Cada espectro corresponde a distintas zonas de la misma muestra.

Elemento	Composición en la muestra Fe15 [at %] (no se muestran los porcentajes de otros elementos como O, Al, Au, etc.)									
	Esp. 1	Esp. 2	Esp. 3	Esp. 4	Esp. 7	Esp. 8	Esp. 9	Esp. 10	Esp. 2'	Esp. 4'
Fe	3,29	3,64	3,76	1,58	3,37	3,21	3,30	2,41	1,38	1,65
Ni	21,10	19,88	21,86	6,55	18,44	18,06	19,57	14,74	7,00	7,48

Tabla A.2: Composición en la muestra Fe25. Los espectros están divididos en tres zonas según se realizaban en la parte baja, central o alta de los nanohilos.

Elemento	Composición en la muestra Fe25 [at %] (no se muestran los porcentajes de otros elementos como O, Al, Au, etc.)									
	Zona baja			Zona central			Zona alta			
	Esp. 26	Esp. 29	Esp. 32	Esp. 27	Esp. 30	Esp. 33	Esp. 28	Esp. 31	Esp. 34	
Fe	4,17	4,65	3,55	4,93	4,56	4,09	2,85	3,60	2,72	
Ni	15,45	14,53	10,06	14,41	15,30	11,23	17,44	15,09	12,43	

Tabla A.3: Composición en la muestra Fe38. Cada espectro corresponde a distintas zonas de la misma muestra.

Elemento	Composición en la muestra Fe38 [at. %] (no se muestran los porcentajes de otros elementos como O, Al, Au, etc.)					
	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	Espectro 4	Espectro 5	Espectro 6
Fe	8,29	9,29	8,92	8,72	8,77	8,59
Ni	14,28	15,22	14,48	14,95	14,25	13,58

Tabla A.4: Valores finales medios de los porcentajes atómicos de Fe en los nanohilos de cada muestra.

Muestra	Valor medio de Fe [at %] (el complemento corresponde al porcentaje de Ni)
Fe15	15 ± 1
Fe25	25 ± 1
Fe38	38 ± 1

¹Es muy probable que las puntas de los nanohilos, que han sido el último segmento electrodepositado, hayan tenido una composición diferente debido a los diversos factores que pueden afectar la electrodeposición comentados en la sección 3.1.

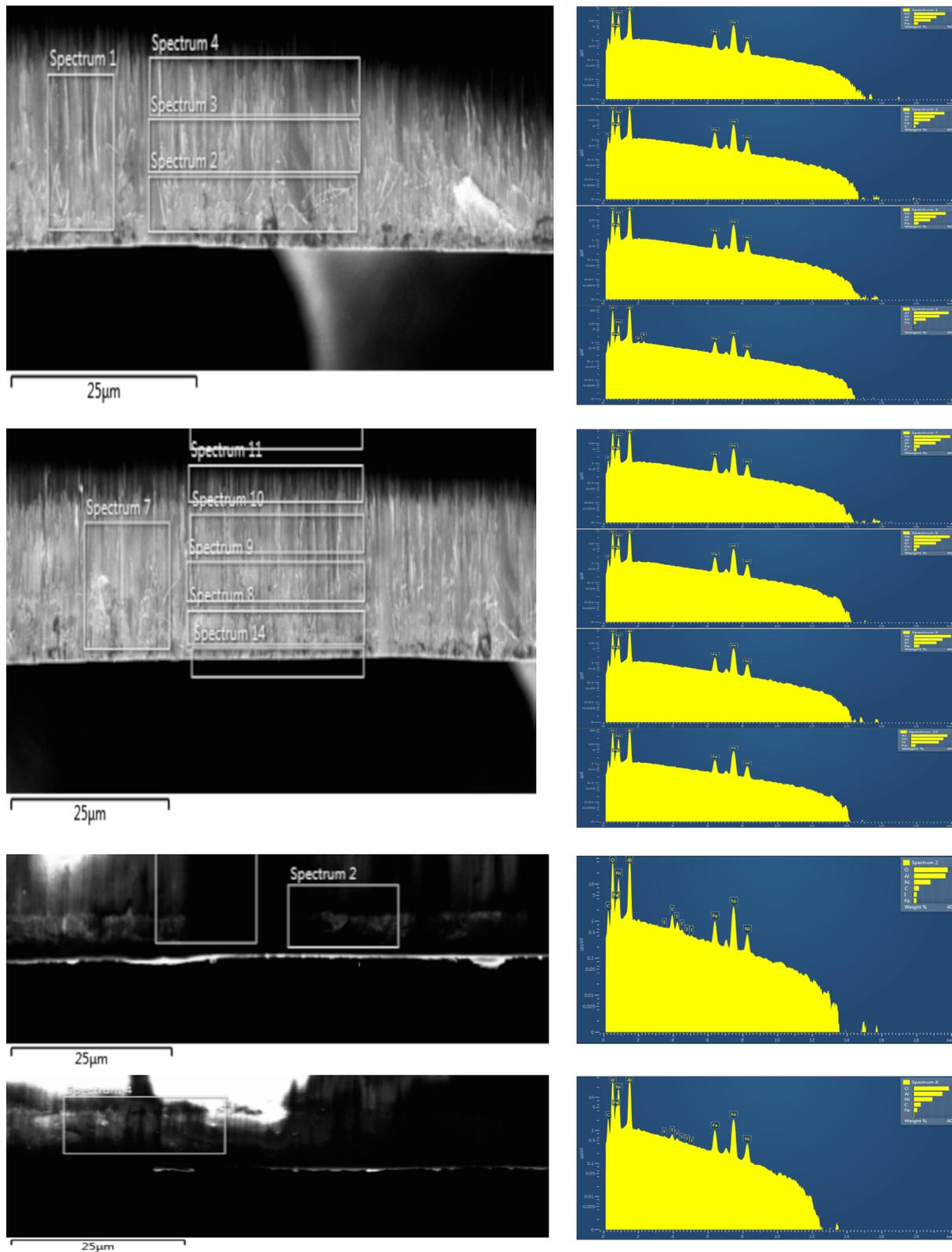


Figura A.1: Izquierda: zonas de la muestra Fe15 donde el detector EDS observó. Derecha: espectros de energía donde se observan los picos asociados a los distintos elementos que midió el detector.

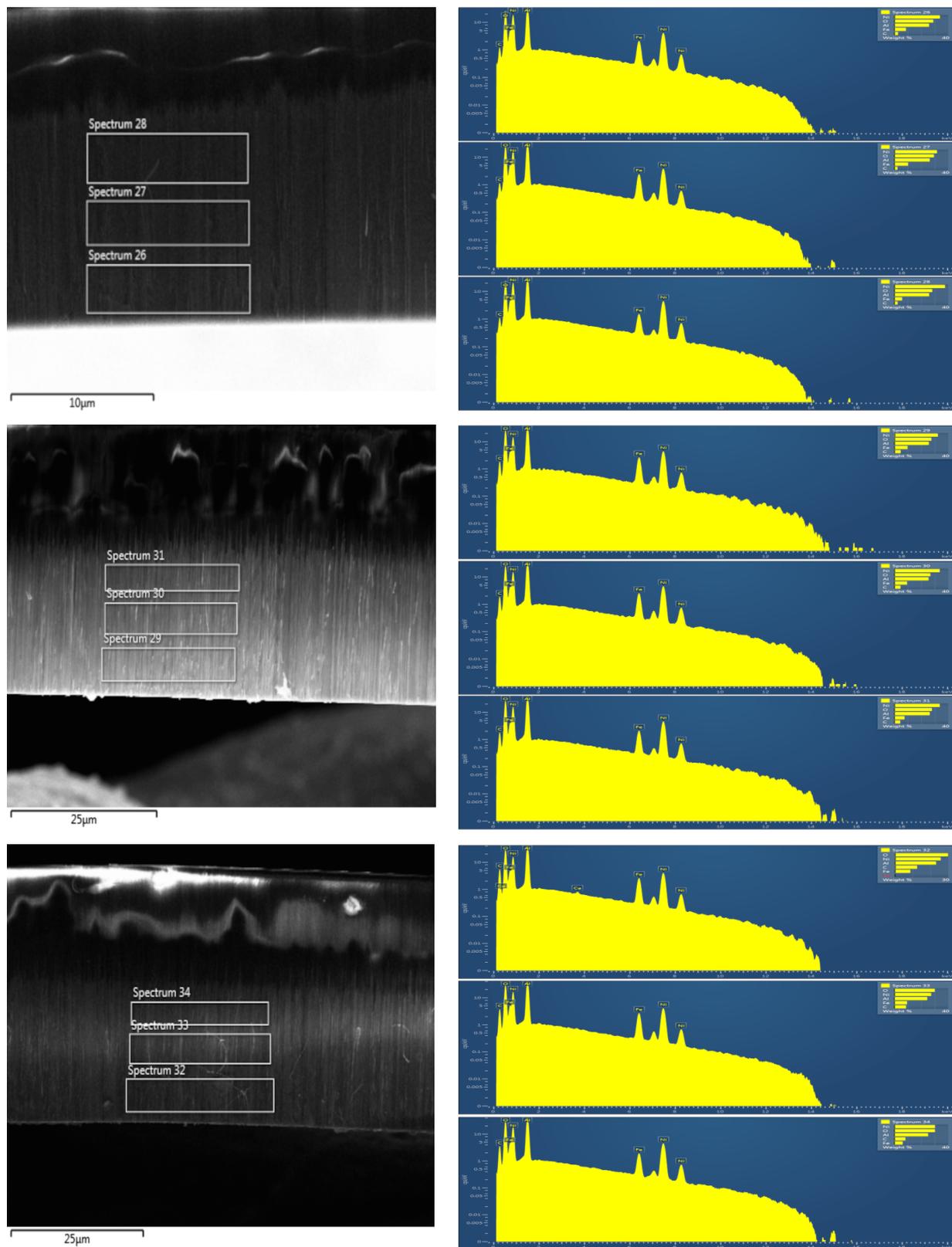


Figura A.2: Izquierda: zonas de la muestra Fe25 donde el detector EDS observó. Derecha: espectros de energía donde se observan los picos asociados a los distintos elementos que midió el detector.

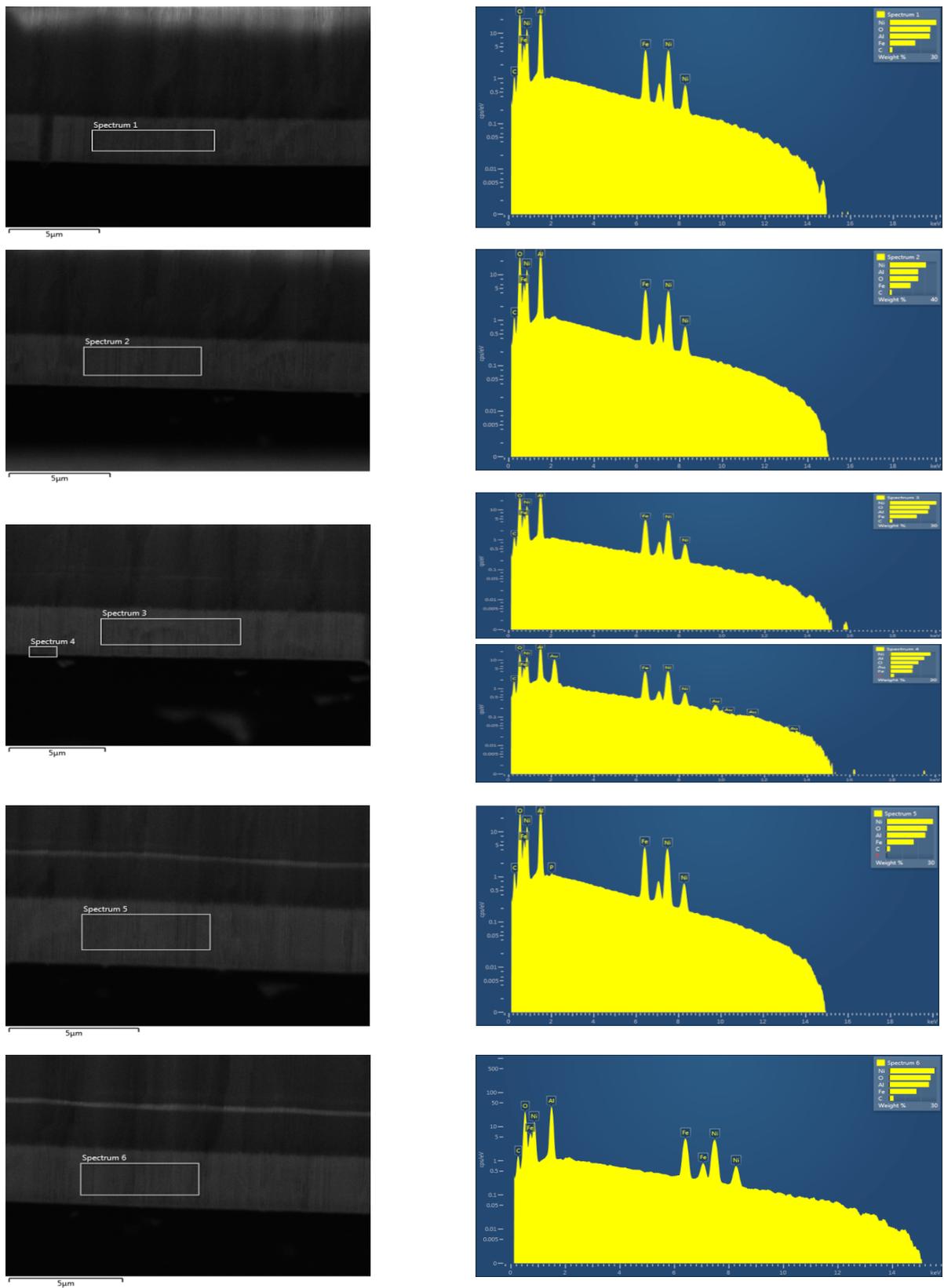


Figura A.3: Izquierda: zonas de la muestra Fe88 donde el detector EDS observó. Derecha: espectros de energía donde se observan los picos asociados a los distintos elementos que midió el detector.

Bibliografía

- [1] Berganza, E. et al. Multisegmented Nanowires: a Step towards the Control of the Domain Wall Configuration. *Scientific Reports* 7:11576 (2017)
- [2] Mourachkine, A. et al. Template Nanowires for Spintronics Applications: Nanomagnet Microwave Resonators Functioning in Zero Applied Magnetic Field. *Nano Letters* 8(11), 3683-3687 (2008)
- [3] Wolf, S. A. et al. Spintronic: A Spin-Based Electronics Vision for the Future. *Science* 294, 1488-1495 (2001)
- [4] Iwasaki, S. Perpendicular magnetic recording. *IEEE Transactions on magnetics* 16(1), 71-76 (1980)
- [5] Masuda, M. et al. Magnetostatic Perpendicular Anisotropy in Iron Films with Columnar Structure. *Japanese Journal of Applied Physics* 26(10), 1680-1689 (1987)
- [6] Parkin, S. S. P. et al. Magnetic Domain-Wall Racetrack Memory. *Science* 320, 190-194 (2008)
- [7] Maurer, T. et al. Magnetic nanowires as permanent magnet materials. *Applied Physics Letters* 91, 172501 (2007)
- [8] Martínez Banderas, A. I. et al. Iron-Based Core-Shell Nanowires for Combinatorial Drug Delivery, Photothermal and Magnetic Therapy. *ACS Applied Materials & Interfaces* 11, 47, 43976-43988 (2019)
- [9] Nana, A. B. A. et al. Multifunctional Magnetic Nanowires: Design, Fabrication, and Future Prospects as Cancer Therapeutics. *Cancers* 11(12), 1956 (2019)
- [10] Contreras, M. F. et al. Non-chemotoxic induction of cancer cell death using magnetic nanowires. *International Journal of Nanomedicine* 10, 2141-2153 (2015)
- [11] Peixoto, L. et al. Magnetic nanostructures for emerging biomedical applications. *Applied Physics Reviews* 7, 011310 (2020)
- [12] Mukhtar, A. et al. Magnetic nanowires in biomedical applications. *Nanotechnology* 31(43) (2020)
- [13] Zhou, G. et al. Nanowires for Electrochemical Energy Storage. *Chemical Reviews* 119(20), 11042-11109 (2019)

- [14] Piraux, L. et al. Giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires. *Applied Physics Letters* 65(19) (1994)
- [15] Cox, B. et al. Creating magnetic field sensors from GMR nanowire networks. *Sensors and Actuators A: Physical* 203, 335-340 (2013)
- [16] Ambhorkar, P. et al. Nanowire-Based Biosensors: From Growth to Applications. *Micro-machines* 9, 679 (2018)
- [17] Hung, C. M. et al. On-chip growth of semiconductor metal oxide nanowires for gas sensors: A review. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 2(3), 263-285 (2017)
- [18] Menzel, A. et al. Multifunctional ZnO-Nanowire-Based Sensor. *Advanced Functional Materials* 21, 4342-4348 (2011)
- [19] Kuang, Q. et al. High-Sensitivity Humidity Sensor Based on a Single SnO₂ Nanowire. *Journal of the American Chemical Society* 129(19), 6070-6071 (2007)
- [20] Khin, M. M. et al. A review on Nanomaterials for Environmental Remediation. *Energy & Environmental Science* 5, 8075-8109 (2012)
- [21] Jurado-Sánchez, B. et al. Micromotors for Environmental Applications. A Review. *Environmental Science: Nano* 5, 1530-1544 (2018)
- [22] Sahoo, M. K. et al. Integration of Silicon Nanowires in Solar Cell Structure for Efficiency Enhancement: A review. *Journal of Materiomics* 5(1), 34-48 (2018)
- [23] Saket, O. et al. Nanoscale electrical analyses of axial-junction GaAsP nanowires for solar cell applications. *Nanotechnology* 31(14) (2020)
- [24] Consonni, V. et al. ZnO nanowires for solar cells: a comprehensive review. *Nanotechnology* 30(36) (2019)
- [25] Quan, L. N. et al. Nanowires for Photonics. *Chemical Reviews* 119(15), 9153-9169 (2019)
- [26] Dauler, E. A. et al. Review of superconducting nanowire single-photon detector system design options and demonstrated performance. *Optical Engineering* 53(8), 081907 (2014)
- [27] Polakovic, T. et al. Unconventional Applications of Superconducting Nanowire Single Photon Detectors. *Nanomaterials* 10, 1198 (2020)
- [28] Zhang, H. et al. Next steps of quantum transport in Majorana nanowire devices. *Nature Communications* 10, 5128 (2019)
- [29] Keller, F. et al. Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum. *Journal of the Electrochemical Society* 100, 9 (1953)
- [30] Thompson, G. E. et al. Nucleation and growth of porous anodic films on aluminium. *Nature* 272 (1978)
- [31] Masuda, H. et al. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science* 268 (1995)

- [32] Nielsch, K. et al. Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 % Porosity Rule. *American Chemical Society* 2, 7 (2002)
- [33] Sulka, G. D. et al. Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures. *Electrochimica Acta* 54, 3683–3691 (2009)
- [34] Stepniowski, W. J. et al. Synthesis of anodic aluminum oxide (AAO) at relatively high temperatures. Study of the influence of anodization conditions on the alumina structural features. *Surface & Coatings Technology* 206, 265–272 (2011)
- [35] Sulka, G. D. et al. Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid. *Electrochimica Acta* 52, 1880–1888 (2007)
- [36] Zaraska, L. et al. The effect of n-alcohols on porous anodic alumina formed by self-organized two-step anodizing of aluminum in phosphoric acid. *Surface & Coatings Technology* 204, 1729–1737 (2010)
- [37] Ono, S. et al. Controlling Factor of Self-Ordering of Anodic Porous Alumina. *Journal of The Electrochemical Society* 158 (8), B473-B478 (2004)
- [38] Ono, S. et al. Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes. *Electrochimica Acta* 51, 827–833 (2005)
- [39] McCord, J. Progress in magnetic domain observation by advanced magneto-optical microscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics* 48 (2015)
- [40] Guimarães, A. P., (2009), *Principles of Nanomagnetism*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [41] O’Handley, R. C., (2000), *Modern Magnetism Materials*, John Wiley & Sons, Inc.
- [42] Coey, J. M. D., (2009), *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press.
- [43] Cullity, B. D. and Graham, C. D., (2009), *Introduction to Magnetic Materials*, Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc.
- [44] Bertotti G., (1998), *Hysteresis in Magnetism*, Academic Press Inc.
- [45] Zayets, V. https://staff.aist.go.jp/v.zayets/spin3_47_exchange.html
- [46] Sun, L. et al. Tuning the properties of magnetic nanowires. *IBM J. RES. & DEV* vol. 49, No. 1 (2005)
- [47] Encinas-Oropesa, A. et al. Dipolar interactions in arrays of nickel nanowires studied by ferromagnetic resonance. *Physical Review B* 63, 104415 (2001)
- [48] Encinas-Oropesa, A. et al. Effect of dipolar interactions on the ferromagnetic resonance properties in arrays of magnetic nanowires. *Journal of Applied Physics* 89, 11 (2001)
- [49] Zhan, Q-F. et al. Dipolar interactions in arrays of iron nanowires studied by Mössbauer spectroscopy. *Physical Review B* 72, 024428 (2005)

- [50] Viqueira, M. S. et al. Magnetization mechanisms in ordered arrays of polycrystalline $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ nanowires. *Journal of Applied Physics* 117, 204302 (2015)
- [51] Stoner, E. C. and Wohlfarth, E. P. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys. *Philosophical Transactions of The Royal Society A* 240, 599-642 (1948)
- [52] Aharoni, A. Angular dependence of nucleation by curling in a prolate spheroid. *Journal of Applied Physics* 82 (3) (1997)
- [53] Escrig, J. et al. Geometry dependence of coercivity in Ni nanowire arrays. *Nanotechnology* 19 075713 (2008)
- [54] Landeros, P. et al. Reversal modes in magnetic nanotubes. *Applied Physics Letters* 90, 102501 (2007)
- [55] Albrecht, O. et al. Experimental evidence for an angular dependent transition of magnetization reversal modes in magnetic nanotubes. *Journal of Applied Physics* 109, 093910 (2011)
- [56] Skomski, R. et al. Incoherent magnetization reversal in nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 249, 175-180 (2002)
- [57] Skomski, R. et al. Magnetic localization in transition-metal nanowires. *Physical Review B* 62(6) (2000)
- [58] Meneses, F. L10-FeNi ordered phase in AC electrodeposited iron-nickel biphasic nanowires. *Journal of Alloys and Compounds* (2018)
- [59] Ung, D. et al. CoNi Nanowires Synthesized by Heterogeneous Nucleation in Liquid Polyol. *Advanced Materials* 17(3), 338-344 (2005)
- [60] Zhang, X. et al. Comparative study in fabrication and magnetic properties of FeNi alloy nanowires and nanotubes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 331, 162-167 (2013)
- [61] Dragos, O. et al. Anomalous Codeposition of fcc NiFe Nanowires with 5–55 % Fe and Their Morphology, Crystal Structure and Magnetic Properties. *Journal of The Electrochemical Society* 163, (3) D83-D94 (2016)
- [62] Arnold, H. D. et al. Permalloy, A New Magnetic Material of Very High Permeability. *Bell System Technical Journal* 101-111. (1923)
- [63] Meneses, F. Propiedades magnéticas estructurales de nanohilos de Ni sintetizados en membranas de alúmina porosa. *Creative Commons* (2015)
- [64] Liu, Q. et al. Characterization and magnetic properties of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ nanowire arrays. *Physical Review B* 72, 144412. (2005)
- [65] Datta, A. et al. Disorder in nanocrystalline Ni_3Fe . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 205, 301-306 (1999)

- [66] Bac, L.H. et al. Synthesis and characteristic of FeNi₃ intermetallic compound obtained by electrical explosion of wire. *Materials Research Bulletin* 45, 352-354. (2010)
- [67] Chuang, Y. et al. Magnetic Contributions to the Thermodynamic Functions of Alloys and the Phase Equilibria of Fe-Ni System below 1200 K. *Metallurgical Transactions A* 17, 1361-1372 (1986)
- [68] Reuter, K.B. et al. Determination of the Fe-Ni Phase Diagram below 400 ° C. *Metallurgical Transactions A* 20, 719-725 (1989)
- [69] Yang, C.-W. et al. A Revision of the Fe-Ni Phase Diagram at Low Temperatures (<400 ° C). *Journal of Phase Equilibria* 17(6), 522-531 (1996)
- [70] Takahashi, S. et al. Ordering Process in FeNi₃ Alloy. *Journal of the Physics Society of Japan* 58(6), 2075-2082 (1989)
- [71] Cable, J. W. et al. Magnetic-Moment Distribution in NiFe and AuFe Alloys. *Physical Review B* 7(5) (1973)
- [72] Ahmed, Z. et al. Awaruite, iridian awaruite, and a new Ru-Os-Ir-Ni-Fe alloy from the Sakhakot-Qila complex, Malakand Agency, Pakistan. *Mineralogical Magazine* 44, 334, 225-230 (1981)
- [73] Gheisari, M. et al. Preparation and investigation of magnetic properties of wüstite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320, 2618-2621 (2008)
- [74] Dimitrov, D.V. et al. Defect clusters in Fe_{1-x}O and their ferrimagnetic properties. *Journal of Applied Physics* 87(9), 7022-7024 (2000)
- [75] Davey, W. P. Precision measurements of the lattice constants of twelve common metals. *Physical Review* 25(6), 753-761 (1925)
- [76] Wang, T. Lattice Parameters and Local Lattice Distortions in fcc-Ni Solutions. *Metallurgical and Materials Transactions A* 38(3), 562-569 (2007)
- [77] Bozorth, R.M. et al. Magnetic Crystal Anisotropy and Magnetostriction of Iron-Nickel Alloys. *Physical Review* 89, 3 (1953)
- [78] Méndez, M. et al. Effect of Sharp Diameter Geometrical Modulation on the Magnetization Reversal of Bi-Segmented FeNi Nanowires. *Nanomaterials* 8, 595 (2018)
- [79] Ivanov, Y. P. et al. Magnetic reversal modes in cylindrical nanowires. *Journal of Physics D: Applied Physics* 46, 485001 (2013)
- [80] Fernandez-Roldan et al. A Comparative Study of Magnetic Properties of Large Diameter Co Nanowires and Nanotubes. *Nanomaterials* 8, 692 (2018)
- [81] Fernandez-Roldan et al. *14 - Micromagnetic modeling of magnetic domain walls and domains in cylindrical nanowires*. Magnetic Nano- and Microwires (Second Edition). Design, Synthesis, Properties and Applications, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, p. 403-126. (2020)

- [82] Braun, H-B. et al. *13 - Skyrmion lines, monopoles, and emergent electromagnetism in nanowires*. Magnetic Nano- and Microwires (Second Edition). Design, Synthesis, Properties and Applications, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, p. 381-401. (2020)
- [83] Ehrmann, A. et al. Vortex and double-vortex nucleation during magnetization reversal in Fe nanodots of different dimensions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 475, 727-733 (2019)