



Universidad
Nacional
de Córdoba

Trabajo especial de Licenciatura

PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DE NANOHILOS DE ALEACIÓN Co-Pt: *análisis micromagnético y a través de FORCs*

Grado: Licenciatura en Física

Autor: Angelo Villegas

Directora: Dra. Paula G. Bercoff



Grupo Ciencia de Materiales
Instituto de Física Enrique Gaviola - CONICET
Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación
Universidad Nacional de Córdoba

Septiembre 2022



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional.



A mis padres



Resumen

En el ámbito de la ciencia y en el desarrollo de nuevas tecnologías, el estudio y las aplicaciones de los nanomateriales ha crecido considerablemente. En particular, los nanohilos (NHs) juegan un papel fundamental en diferentes campos, como por ejemplo en electrónica, con su uso como transistores en un circuito eléctrico o como sistemas de grabación magnética en discos duros; o en sistemas de almacenamiento de energía, como diferentes tipos de baterías que llegan a desarrollar potencias hasta 10 veces mayores que las de litio convencionales. Sus propiedades particulares y su relativamente bajo costo de fabricación, hacen que las investigaciones en este tipo de nanoestructuras resulten muy actuales y novedosas.

En este contexto, en este Trabajo Final de Licenciatura en Física se decidió estudiar las propiedades estructurales y magnéticas de NHs bimetálicos de la aleación $\text{Co}_{95}\text{Pt}_5$, utilizando diferentes técnicas de caracterización, destacando entre ellas el análisis mediante las distribuciones FORC. Para ello, los NHs fueron sintetizados mediante electrodeposición potencioestática de iones en membranas de alúmina nanoporosa (MAN) las cuales se fabricaron en el laboratorio a través de dos métodos diferentes: anodizado doble (AD) y anodizado fuerte (HA). Mediante microscopía SEM se estudió la morfología de las MAN (con porosidad de $20 \sim 30\%$) y los NHs (con diámetro de $d = 55(5)$ nm y longitud $L = 16$ μm en los NHs crecidos en la MAN-AD, y $d = 140(5)$ nm y $L = 26(1)$ μm en los crecidos en la MAN-HA). La estructura cristalina de las muestras obtenidas fue determinada por difracción de RX, mientras que las propiedades magnéticas se estudiaron mediante el análisis de los ciclos mayores de histéresis, el enfoque micromagnético de Brown y las distribuciones FORC.

Luego de realizar las caracterizaciones pertinentes, se sometió a la muestra de NHs crecidos en la MAN-AD a un tratamiento térmico con el fin de estudiar la evolución en su estructura cristalina y en sus propiedades magnéticas. Así, este trabajo se centra en la comparación de la misma muestra antes (m-AD) y después del tratamiento térmico (m-TT), y con un arreglo de NHs con igual composición y mayor diámetro (m-HA).

Los difractogramas de RX revelan que las tres muestras estudiadas presentan fase cristalina *hcp* con textura cristalográfica fuera del eje de los NHs, con tendencia a ubicar el eje *c* (y por lo tanto la anisotropía magnetocristalina) en el plano del arreglo. El análisis magnético de la muestra m-AD mostró que el tratamiento térmico tuvo marcadas implicancias a la hora de orientar el eje fácil de los NHs. Además, el estudio de la coercitividad con respecto al ángulo de aplicación del campo indica que los mecanismos de reversión de la magnetización son los mismos en las muestras m-AD y m-TT: nucleación por *curling* y propagación de pared. Más aún, las distribuciones FORC presentan un perfil de forma *wishbone*, revelando la presencia aparente dos fases magnéticas no detectadas en las curvas $M(H)$. Por otro lado, en el arreglo de NHs de mayor diámetro, resultan evidentes las interacciones dipolares desmagnetizantes, observadas tanto en los ciclos mayores de histéresis como en las distribuciones FORC. Por último, se estudiaron las magnitudes de las diferentes anisotropías que gobiernan a las muestras, encontrando que la anisotropía magnetocristalina compite con la de forma en todos los casos, pero la anisotropía de interacción dipolar resulta ser la más elevada.

Palabras Clave: Nanohilos Co-Pt, Electrodeposición, Magnetismo, Curvas de inversión de primer orden (FORCs), Anisotropías magnéticas, Estructura cristalina.



Abstract

In the field of science and in the development of new technologies, the study and implementation of nanomaterials has grown considerably. Nanowires (NWs), specifically, play an important role in different fields, such as electronics, where they are used as transistors in an electronic circuits or as recording media in hard disks; or for energy storage, like different types of batteries that develop power ten times higher than those made of lithium. Due to their specific properties and their relatively low cost, current research on this type of nanostructures has become innovative.

In this context, it is the purpose of this work to study the structural and magnetic properties of $\text{Co}_{95}\text{Pt}_5$ NWs, using different techniques of characterization, of which the analysis through the FORC distributions is highlighted. For this, the NWs were synthesized through potentiostatic electrodeposition of ions in Anodic Aluminum Oxide (AAO) templates, which were made in the lab using two different methods: double anodization (DA) and hard anodization (HA). The morphologies of the AAO (with porosity of 20 ~ 30%) and the NWs (with a diameter of $d = 55(5)$ nm and a length of $L = 16$ μm in the NWs grown in the AAO-DA, and $d = 140(5)$ nm and $L = 26(1)$ μm in those grown in the AAO-HA) were studied through scanning electron microscopy. The crystalline structure of the samples was determined by X-ray diffraction, while the magnetic properties were studied through the analysis of major hysteresis loops, Brown's micromagnetic approach and the FORC distributions.

After characterizing the samples, the NWs grown in the AAO-DA was annealed at 500 °C (m-TT), to study the evolution of its crystal structure and magnetic properties. This work focuses on the comparison of the same sample before (m-AD) and after the annealing (m-TT), and with a NWs array of the same composition and larger diameter (m-HA).

The X-ray diffractograms reveal that the three study samples present an *hcp* crystalline phase, with a crystallographic texture out of the NWs axis, with a tendency to locate the *c* axis (and, consequently, the magnetocrystalline anisotropy) lying on the array's plane.

The magnetic analysis of sample m-AD showed that the annealing had remarkable implications when it came to orientate the NWs easy axis. Besides, the study of coercivity as a function of the applied field direction indicate that the magnetization reversal mechanism is the same for the samples before and after the annealing: nucleation by curling and domain wall propagation. The FORC distributions of these samples present a *wishbone*-shape profile, revealing the apparent presence of two magnetic contributions, which are undetected in the hysteresis loops.

On the other hand, in the array of the larger diameter NWs, the demagnetizing dipole interactions are evident and they are observed both in the major hysteresis loops and in the FORC distributions.

Finally, the magnitudes of the different anisotropies that govern the samples were compare. It was found that the magnetocrystalline anisotropy competes with the shape anisotropy in all cases, but the dipole interaction anisotropy is the most largest.

Keywords: Nanowires Co-Pt, Electrodeposition, Magnetism, FORCs, Magnetic Anisotropies, Crystal Structures.



Agradecimientos

Pienso que tanto el aprendizaje como el conocimiento es algo que se construye en conjunto, en comunidad, en sociedad, donde cada uno aporta con lo que sabe o de donde puede. Por esto, si bien este trabajo lleva mi autoría, detrás hay un conjunto de personas que me han acompañado a lo largo de estos años como estudiante, y son quienes merecen ser reconocidos en estas primeras páginas.

Primero que nada, agradecer a mis padres quienes me dieron un apoyo incondicional desde todas las aristas posibles, las cuales conforman el hecho de emprender una carrera de grado en la universidad. Su paciencia y constante confianza en mí cuando las cosas no me salían como pretendía.

A Paula, mi directora, por su compromiso, paciencia y predisposición 24/7. Con incontables correcciones y por mantener mi motivación cuando las cosas no funcionaban. También por guiarme y enseñarme cómo comenzar a transitar en el camino de la investigación. Y con quien seguro tendré mucho más que aprender trabajando junto a ella en los próximos años.

Al grupo de Ciencia de Materiales por permitirme ser parte y prestar todos sus equipos para poder llevar a cabo este proyecto. Especialmente a Rubén, por darme una mano a toda hora para poder realizar las extensas mediciones en el VSM, y de esa forma ahorrarme muchas horas frente al magnetómetro.

A Debi, por acompañarme en estos últimos –y duros– meses dedicados a este trabajo. Siendo ella mi gran sostén emocional en cada decisión. Transmitiendo su paz y serenidad cuando las cosas no salen como esperaba.

A los hermanos que me dio la FAMAF, Fran (Merluza), Fabri (Pusiol), Walter (Waldo), Martín (Juare) y Jony (Carlito). Con quienes hemos vivido largas jornadas de mate y estudio, como así también hermosos encuentros extrauniversitarios. Para mí, es muy importante destacar principalmente la gran ayuda que me brindó Fabri, estando disponible 24/7 para enseñarme a programar y a discutir resultados, personas como él hacen que las frustraciones se conviertan en un mero detalle y merecen ser reconocidas.

A mis amigos de toda la vida, Nahuel, Martín, Iván y Agustín, por estar siempre a mi lado y por hacer mis días más divertidos e interesantes, con charlas de café emocionales y profundas.

A todos los profesores que me acompañaron en estos años. Cada uno de ellos, con su forma particular de transmitir el conocimiento, aportan su granito de arena para inculcar el pensamiento crítico en cada uno de sus estudiantes.

Por último, y no menos importante, a la universidad pública y gratuita, la UNC. Por darme la posibilidad de contar con un espacio para poder crecer de manera académica y personal durante estos años.



Índice general

1	Introducción	13
1.1	¿Por qué elegimos nanohilos?	15
1.2	Acerca de la aleación Co-Pt	16
1.3	Objetivos de este trabajo	17
2	Marco Teórico	19
2.1	Conceptos generales sobre magnetismo	19
2.1.1	Ciclos de Histéresis	20
2.1.2	Anisotropías	21
2.1.3	Dominios Ferromagnéticos	23
2.2	Micromagnetismo	24
2.2.1	Teoría para nanohilos cilíndricos	25
2.2.2	Anisotropía de interacción dipolar	26
2.2.3	Anisotropía uniaxial total	27
2.2.4	Campo crítico y modos de inversión	27
2.3	Modelo de Preisach y FORCs	29
2.4	Técnicas de caracterización	34
2.4.1	Microscopía	34
2.4.2	Cristalografía	35
2.4.3	Magnetometría	37
3	Métodos Experimentales	39
3.1	Síntesis por métodos electroquímicos	39
3.1.1	Fabricación de MAN	39
3.1.2	Fabricación de nanohilos	43
3.2	Caracterización de las muestras	44
4	Resultados y Discusión	47
4.1	Membranas de alúmina nanoporosa	47
4.2	Morfología y Microestructura de los nanohilos	48
4.3	Propiedades Magnéticas	52
4.3.1	Ciclos de Histéresis	53
4.3.2	Análisis FORC	56
4.3.3	Análisis de anisotropías	63
5	Conclusiones	65
5.1	Trabajo a futuro	66
A	Código Numérico	67
	Bibliografía	75

Introducción

Muchas veces surgen las preguntas, ¿Qué es la nanociencia o la nanotecnología? y ¿Por qué han cobrado tanta importancia en estas últimas décadas? En respuesta al primer interrogante, cabe mencionar que "nano" es un prefijo que viene del griego y significa *enano*, de manera que la nanociencia es la ciencia que se especializa en estudiar los objetos extremadamente pequeños, mientras que la nanotecnología es la aplicación de ese conocimiento para crear tecnología. Para poder entender lo que significa estudiar y aplicar la materia en dimensiones tan pequeñas, es útil conocer las escalas de la materia tal como se representan en la Fig. 1.1.

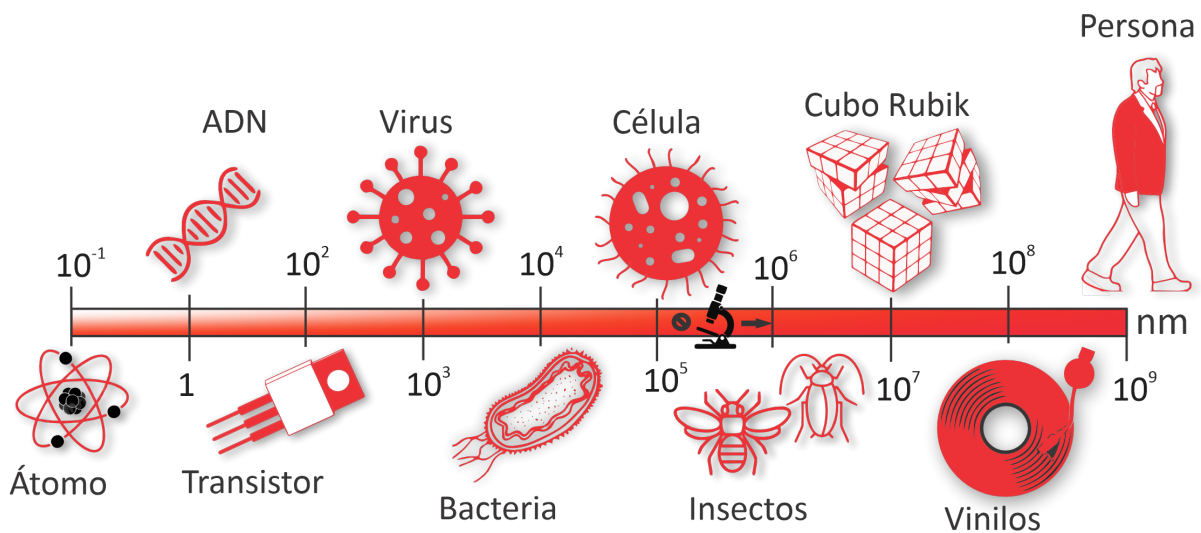


Figura 1.1: Ilustración comparativa de los diferentes tamaños de algunos objetos, en escala de menor a mayor, a partir de 0,1 nm hasta 10^9 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

El ojo humano es capaz de resolver no más que el diámetro de un pelo aproximadamente, por lo que pasando la barrera de 0,1 mm ya se necesita la ayuda de al menos un microscopio óptico para poder observar el mundo, donde se utiliza la longitud de onda del visible para verlos. Sin embargo, los objetos cuyas dimensiones se encuentran por debajo de una micra ya no pueden observarse con este tipo de microscopios, y es aquí donde empieza el mundo *nanométrico*, en el que se necesitan microscopios electrónicos (ver § 2.4) para realizar las observaciones.

Obviamente la cosas pequeñas han existido desde siempre por más que durante la mayor parte de la historia humana no podíamos verlas; no fue hasta 1957 en que el gran Richard Feynman (1918-1988) pronunció la frase "There is plenty of room at the bottom"[1] ("Hay mucho espacio en el fondo"), refiriéndose al gran avance tecnológico que conllevaría poder manipular la materia a escalas realmente pequeñas. Más tarde, en 1974, Taniguchi [2] introdujo la palabra "nanociencia", mientras que en 1986 Draxler [3] expandió la idea de no solo estudiar el mundo nanométrico sino también manipularlo a nuestro favor para generar nuevas tecnologías. La idea de la tecnología miniaturizada es fundamentalmente interesante por varias razones, una de ellas es que a medida que los tamaños se acercan a la escala atómica (o nanométrica), la física cambia de las leyes clásicas a la leyes cuánticas de la nanofísica. Aunque se suele decir que quizás hasta la escala de 10 nm las leyes de la física newtoniana clásica pueden ser suficientes para describir los cambios de comportamiento de ciertos sistemas, pueden aparecer aplicaciones muy novedosas.

Existen diferentes geometrías relacionadas con la escala nanométrica de un material (0~100) nm [5]: La geometría 0D, donde todas la dimensiones del material se encuentran dentro de la escala nm; por ejemplo nanopartículas, puntos cuánticos, coloides, etc. También geometrías 1D y 2D, dependiendo si una o dos de sus dimensiones son de carácter nanométrico, en estas categorías aparecen los nanohilos y la películas delgadas, respectivamente.

Se puede hablar de diferentes tipos de nanomateriales en función de su naturaleza semiconductor [6, 7], metálica [8, 9], magnética [10, 11], etc. La estructuración de materiales en esta escala de tamaños permite, en muchos casos, el control de sus propiedades ópticas [12], su conducción eléctrica [13], sus propiedades térmicas [11, 13], su comportamiento magnético así como su reactividad o actividad catalítica.

Existen diferentes técnicas para fabricar nanoestructuras, las cuales se pueden dividir en dos grandes grupos y se observan de manera esquemática, y resumida, en la Fig. 1.2. Por un lado se tienen los métodos conocidos como *bottom-up* (desde abajo hacia arriba), los cuales parten de bloques de moléculas o átomos que se agrupan o autoensamblan para formar el material; y por el otro lado se tienen los métodos *top-down* (desde arriba hacia abajo) [14] en los que se parte del material macro- o mesoscópico y se lo reduce hasta la escala nanométrica. Así, esta clasificación depende de si la síntesis del nanomaterial se realiza ensamblando átomos o moléculas, o por medio de la reducción desde una estructura mayor.

Este trabajo se enfoca en estudiar objetos nanométricos, más específicamente arreglos de nanohilos cilíndricos.

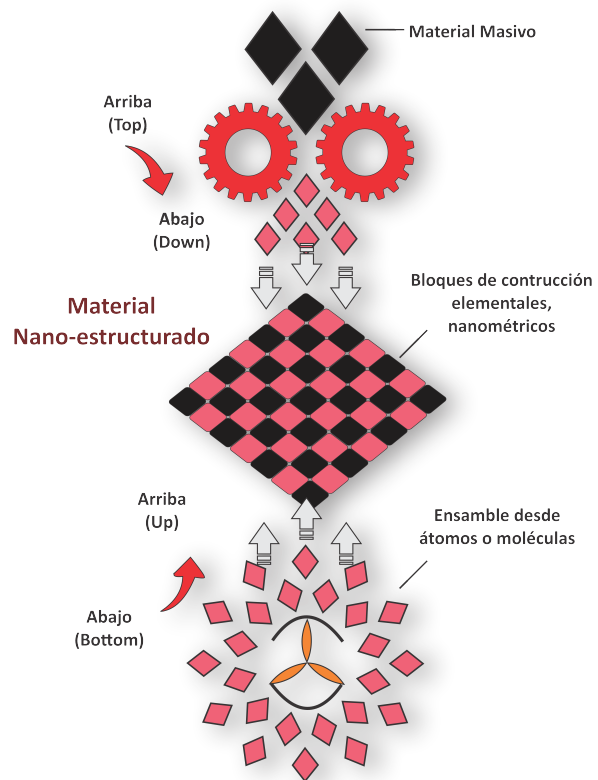


Figura 1.2: Ilustración de las diferentes maneras de sintetizar un material nanométrico. Desde abajo hacia arriba (*bottom-up*) se ensamblan átomos o moléculas para formar el nanomaterial. Mientras que de arriba hacia abajo (*top-down*) se reduce el material masivo con el mismo propósito. Figura adaptada de [4]

1.1. ¿Por qué elegimos nanohilos?

En el ámbito de la ciencia y la tecnología, como así también en la vida cotidiana, los sistemas nanométricos se encuentran más presentes de lo que creemos. En esta era, los avances en nanociencia y por ende en nanotecnología hacen que la vida sea más fácil. Se pueden mencionar diferentes aplicaciones, las cuales implican estructuras, dispositivos, y sistemas con novedosas propiedades y funciones debido a la capacidad de poder manipular elementos a escala atómica. Las nanotecnologías han contribuido en casi todos los campos de la ciencia [15], algunos de los cuales se mencionan a continuación:

- **Electrónica:** La gran potencia informática que ahora poseen los dispositivos más pequeños, es algo notable en comparación con lo que se podía lograr, digamos, hace una década. Gracias a la nanotecnología, algunos transistores son más pequeños que un virus. De esta manera, en el campo de los semiconductores se han desarrollado transistores a escala nanométrica diseñados con nanohilos [16, 17], lo que hace que los componentes que funcionan en las computadoras y la potencia informática se vuelvan más pequeños y rápidos con el tiempo [18]. Por otro lado, en el campo de la espintrónica los nanohilos han jugado un papel fundamental en el desarrollo de diferentes tipos de sensores gracias a sus propiedades de magnetoresistencia [19]. Además existen biosensores [20, 21] o biomarcadores de proteínas, ADN o glucosa [22] desarrollados con nanohilos. Por último, y no menos importante, cabe mencionar el crecimiento en el uso de nanohilos magnéticos en los dispositivos de grabación magnética como los discos duros, gracias a su gran anisotropía en dirección al eje longitudinal de los hilos (ver sección § 2.1.2) ya que la capacidad de almacenar información crecería debido a la habilidad de orientar los espines perpendicularmente al plano del disco y paralelos entre sí [23].
- **Energía:** En este campo de aplicación existen abundantes estudios sobre nanomateriales que pueden ser útiles en procesos que involucren transferencia y almacenamiento de energía, como fabricar nanohilos de dióxido de manganeso para desarrollar condensadores flexibles con la idea de proporcionar almacenamiento de energía a la electrónica portátil [24]. Investigadores de la Universidad de Stanford han preparado nanohilos de silicio en un sustrato de acero inoxidable y demostraron que las baterías que utilizan estos materiales como ánodos podrían tener una densidad de potencia hasta 10 veces superior a la de las baterías de iones de litio convencionales [25].

También se pueden mencionar nanohilos aplicados a celdas solares; por ejemplo, investigadores del MIT (Massachusetts Institute of Technology) han desarrollado una célula solar con grafeno recubierto de nanohilos de óxido de zinc [26], o investigadores del Instituto Niels Bohr han determinado que la luz solar puede concentrarse en los nanohilos gracias a un efecto de resonancia que puede dar lugar a células solares más eficientes, permitiendo convertir más energía del sol en electricidad [13, 27]. Por último, se puede mencionar el proyecto de aplicar nanohilos en una película de polímero flexible para producir paneles solares orgánicos flexibles de bajo coste [28].

- **Medio Ambiente:** Debido a diversos problemas energéticos y medioambientales en todo el mundo, como el calentamiento global, el consumo de energía y la contaminación, el desarrollo sostenible de la sociedad humana se enfrenta a grandes retos [29]. Frente a estas problemáticas, se están llevando a cabo múltiples investigaciones sobre diferentes aplicaciones de nanohilos en este campo. Ejemplo de esto son los nanohilos de dióxido de titanio o nanotubos de carbono para purificar agua [30, 31], o nanohilos de plata para filtrar las moléculas de aire contaminado [32], entre otras.

- Nanomedicina:** Nanoestructuras magnéticas como las nanopartículas (0D) o los nanohilos (1D) suelen ser muy eficientes para repartir medicamentos en zonas específicas del cuerpo humano [33, 34], ya que pueden ser guiadas mediante un campo magnético externo. En particular, los nanohilos suelen utilizarse para tratamientos contra el cáncer [35], ya que debido a sus propiedades magnéticas y térmicas son menos invasivos que los tratamientos de quimioterapia [36]. Investigadores de la universidad de Nagoya están desarrollando un sensor basado en nanohilos para detectar indicadores de cáncer de vejiga y próstata, en muestras de orina [37].

En el Grupo de Ciencia de Materiales (GCM) se ha logrado la síntesis exitosa de nanohilos por electrodeposición en membranas de alúmina nanoporosa de nanohilos uniformes de Fe, Ni o Co, así como bimetálicos de estos metales y combinados con metales nobles, cuya microestructura varía desde cuasi-monocristalina hasta granular [11, 38, 39, 40, 41, 42, 43]. Se ha conseguido caracterizar y describir las propiedades estructurales, magnéticas y catalíticas de las nanoestructuras obtenidas y se han evaluado algunas reacciones electroquímicas para aplicar los materiales desarrollados en nanodispositivos y nanotecnología [21, 44, 45].

Por todo lo mencionado anteriormente se optó por enfocar este trabajo en el estudio de nanohilos (de ahora en más NHs), ya que su aplicación abarca casi todos los ámbitos de sociedad. De esta manera, se espera que la presente investigación pueda contribuir en futuras aplicaciones o inspirar futuros trabajos relacionados con la nanociencia.

1.2. Acerca de la aleación Co-Pt

Este trabajo se centra en el estudio de arreglos de NHs de aleación metálica Co-Pt, ambos metales de transición. Este tipo de aleaciones, de igual manera que el Co-Pd, son de gran interés en el campo del magnetismo debido a su gran anisotropía magnetocristalina –concepto desarrollado en la sección § 2.1.2– perpendicular al plano del arreglo [46, 47]. La ventaja de estas aleaciones es que combinan el elevado momento magnético provisto por el Co debido a su banda electrónica 3d parcialmente vacía, con la banda 4d-Pd o 5d-Pt. Por ejemplo, se ha demostrado que aleaciones ordenadas 3d-Co con 5d-Pt aumentan en gran medida la anisotropía magnética debido a su gran acoplamiento spin-orbita y fuerte hibridización 3d-5d [48, 49], por lo que las aleaciones Co-Pt resultan ser mejores que las de Co-Pd, o cualquier otra aleación Co-X (donde X es un metal de transición), a la hora de buscar sistemas con gran anisotropía magnética [50].

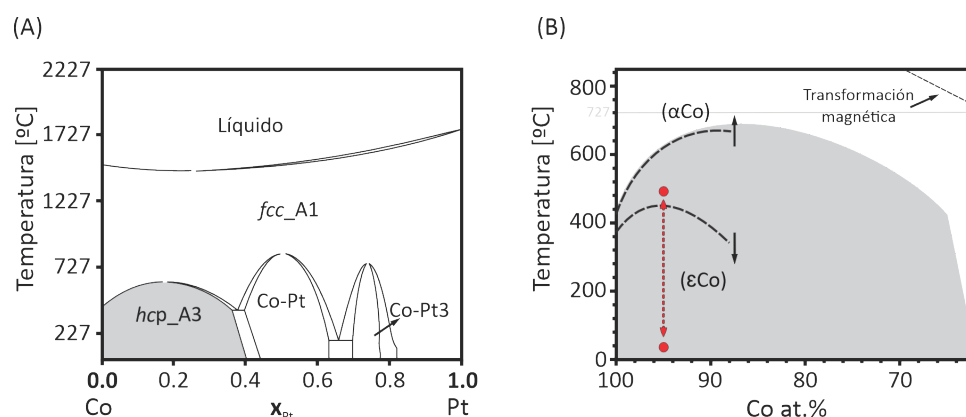


Figura 1.3: Diagrama de fases según la composición Co-Pt de interés. (A) Se muestran las diferentes fases cristalinas que adopta la aleación. (B) Ampliación de la zona gris de fase *hcp*, donde se observa la temperatura de tratamiento térmico realizado en este trabajo (flecha roja). Figuras adaptadas de [51, 52, 53].

Las dos estructuras más importantes que puede adquirir la aleación Co-Pt son *cúbica centrada en las caras* y *empaquetamiento hexagonal compacto*, *fcc* y *hcp* de sus siglas en inglés, respectivamente.

La Fig. 1.3 muestra el diagrama de fases para el Co-Pt, donde la nomenclatura adoptada en (A) es según la referencia [54]; con color gris se detalla la zona relevante en este trabajo, correspondiente a la fase *hcp*. La Fig. 1.3(B) muestra una ampliación de dicha zona, donde se identifica la región de tratamiento térmico realizado con una flecha roja discontinua. Además, este diagrama muestra una transformación magnética lejos de la zona de interés en este trabajo, y también dos curvas negras discontinuas entre aproximadamente 100 y 90 Co at. %. Por encima de la curva superior, la fase cristalina de preferencia es la *fcc*, mientras que por debajo de la curva inferior, la fase energéticamente más favorable es la *hcp*. El área entre estas dos curvas pertenece a una región metaestable.

Desde el punto de vista práctico, la fase hexagonal-compacta (*hcp*)-Co es uno de los materiales magnéticos más importantes, especialmente para los medios de grabación magnética de alta densidad [50, 55]. En particular, para la aleación Co-Pt, los grandes avances tecnológicos han permitidos desarrollar desde sistemas macroscópicos 3D [56, 57], hasta nanoestructuras de baja dimensionalidad, como películas delgadas 2D [58], NHs 1D [11, 59, 60] o nanopartículas 0D [61, 62].

Por su parte, Hung et al. [63] fueron los primeros en reportar la fabricación de nanohilos de CoPt mediante electrodeposición. Los NHs de esta aleación han sido relativamente investigados, no solo desde el punto de vista fundamental [11], sino también desde el punto de vista tecnológico, debido a su potencial aplicación en medios de almacenamiento magnético [64, 65, 66], y a su capacidad de integración en micro o nanodispositivos funcionales [67].

1.3. Objetivos de este trabajo

Hay dos objetivos centrales en este trabajo:

1. Estudiar NHs magnéticos bimetálicos de la aleación Co-Pt por electrodeposición, usando moldes (o membranas) de alúmina nanoporosa (MAN) preparadas por medio de dos diferentes métodos:
 - Anodizado Doble (AD)
 - Anodizado Fuerte (HA)
2. Caracterizar los arreglos de NHs preparados por medio de diferentes técnicas, y con ello explicar las propiedades magnéticas en función de la microestructura y parámetros micrométricos. Para esto se usarán las herramientas de micromagnetismo provistas por Brown [68] y el método de curvas de inversión de primer orden (FORC) siguiendo el modelo de Preisach [68].

Además, a raíz de estos propósitos centrales también esperamos poder reafirmar y corroborar resultados encontrados en la literatura, como así también poder aportar nuevos conocimientos e ideas al análisis de este tipo de estructuras. A lo largo del trabajo se presentarán las técnicas de fabricación y caracterización, junto con los resultados y discusión de los mismos.

Marco Teórico

2.1. Conceptos generales sobre magnetismo

La historia del magnetismo comienza en la antigua Grecia, en la provincia de Magnesia en Tassalia; se dice que es por esto que el concepto *Magnetismo* ha adoptado tal nombre, como así también la denominada *magnetita* (Fe_3O_4), el primer material magnético conocido por el hombre. Thales de Mileto (624-547A.C.) reportó que la interacción a distancia entre imanes se conocía antes del 800 A.C.

Una de las primeras aplicaciones de los imanes se dio con el descubrimiento de la brújula, después de encontrar que un trozo de magnetita con forma adecuada se sostiene a flote en el agua, y ésta gira hasta apuntar aproximadamente en dirección norte-sur. Por otra parte, el primer estudio verdaderamente científico que trataba sobre el magnetismo fue realizado por William Gilbert (1544 - 1603) en su clásico libro *De Magnete* (1600) [69], el cual condensaba todo el conocimiento sobre magnetismo hasta ese entonces. En el siglo XVII, la única forma de fabricar imanes era por medio del hierro (Fe) o el acero, los cuales tenían que ser frotados contra una piedra de imán. No fue hasta 1820 cuando Hans Christian Oersted (1775- 1851) dio a conocer su gran descubrimiento de que una corriente eléctrica produce un campo magnético, lo cual dio pie a la fabricación del primer electroimán en 1825. Por esto se dice que la investigación sobre los comportamientos magnéticos de los materiales data desde la invención del electroimán, ya que éste permitía generar campos magnéticos mucho más potentes que los producidos por las piedras madres.

Existen diferentes maneras de clasificar a un material con respecto a su comportamiento en presencia de un campo magnético: ferromagnético, paramagnético, diamagnético, etc. Se sabe además que algunos materiales adquieren un momento magnético cuando son sometidos a un campo magnético externo \mathbf{H} ; la *magnetización*, denotada por un vector \mathbf{M} , se define como el momento dipolar magnético por unidad de volumen.

En este trabajo solo trataremos con materiales ferromagnéticos, y utilizaremos el sistema internacional de unidades (SI), de manera tal que la relación que existe entre la densidad de flujo magnética \mathbf{B} , la magnetización \mathbf{M} y el campo externo aplicado \mathbf{H} es [69]:

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

siendo μ la permeabilidad magnética del medio y que, en aire, adquiere un valor aproximado a la permeabilidad del vacío, $\mu = \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{Tm/A}$.

2.1.1. Ciclos de Histéresis

En la mayoría de los materiales, M es proporcional al campo magnético H por medio de una constante de proporcionalidad llamada *susceptibilidad magnética*, χ , según:

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

Dependiendo del signo que presente la susceptibilidad se definen los fenómenos de *paramagnetismo* y *diamagnetismo*, correspondientes a $\chi > 0$ y $\chi < 0$, respectivamente.

Sin embargo, en algunos casos la magnetización de un material no es proporcional al campo externo aplicado, sino que presenta un comportamiento histérico, proceso que se ilustra en la Fig. 2.1(A), donde se genera un recorrido cíclico al aplicarle a una muestra ferromagnética campos positivos H hasta alcanzar el valor máximo de M (denominado *magnetización de saturación* M_s), luego se invierte el campo H a valores negativos para alcanzar $M = -M_s$ y finalmente volver a campos positivos, obteniendo nuevamente $M = M_s$. Esta curva es reproducible para ciclos consecutivos.

Este fenómeno fue observado a partir de datos experimentales que presentaban algunos materiales en presencia de un campo magnético \mathbf{H} ; son estos los materiales que fueron denominados *ferromagnetos* o *ferromagnéticos*, y que presentan irreversibilidad (o histéresis) en los procesos de magnetización o imanación.

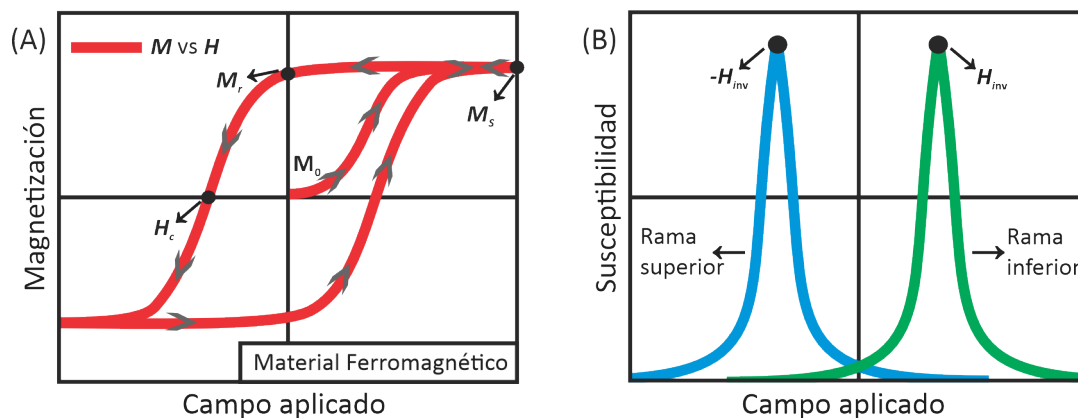


Figura 2.1: (A) Ciclo mayor de histéresis para un material ferromagnético arbitrario. Se observa la curva de magnetización inicial denotada como M_0 , H_c es el campo coercitivo, M_r y M_s son la magnetización de remanencia y saturación, respectivamente. (B) Susceptibilidad diferencial obtenida a partir de las ramas superior (color azul) e inferior (color verde) de la curva en (A).

En la Fig. 2.1(A) también se observa la curva de magnetización inicial denotada como M_0 , la cual solo puede obtenerse si la muestra no ha sido nunca expuesta a un campo. Por otro lado, se denomina *campo coercitivo* H_c al valor del campo magnético aplicado para el cual la magnetización es cero. Definiendo de esta manera, H_c resulta una magnitud negativa, sin embargo, tanto en la literatura como a lo largo de este trabajo, se toma el campo coercitivo como el valor absoluto de esta magnitud. Otro parámetro de interés que aparece en el ciclo mayor de histéresis es la *magnetización de remanencia* M_r , el valor de magnetización que se tiene cuando el campo aplicado es cero. Alternativamente, esta cantidad puede ser expresada en unidades relativas, como $m_r = M_r/M_s$, llamada remanencia reducida. Las cantidades H_c y M_r definen las propiedades magnéticas del material bajo estudio, como puede ser la dureza magnética, la dificultad de magnetización, y el eje de fácil/difícil magnetización.

De esta manera, los materiales ferromagnéticos pueden ser clasificados en dos grandes grupos dependiendo de la forma del ciclo $MvsH$: por un lado los llamados materiales "magnéticamente blandos" que presentan una baja coercitividad y remanencia reducida (menores

a 1 mT, y 10% respectivamente), y por el otro los "magnéticamente duros" en los que el área encerrada por el ciclo de histéresis es relativamente grande, lo que se asocia a valores elevados de campo coercitivo y de remanencia reducida (pueden superar 1 T y 90%, respectivamente) [69].

Tal como se acaba de mencionar, en materiales ferromagnéticos, M no es una función univaluada de H , por lo tanto su valor depende de la historia de los campos aplicados. Aun así, se puede estudiar la sensibilidad de la magnetización de este tipo de materiales definiendo la *susceptibilidad magnética diferencial* como la pendiente de la curva de histéresis:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}. \tag{2.3}$$

Esta magnitud se ve graficada en la Fig. 2.1(B), donde se muestra la derivada de la curva M vs H de la Fig. 2.1(A), tanto de la rama superior (color azul), como la inferior (color verde). El campo aplicado para el cual $\chi(H)$ es máxima es denominado campo de inversión H_{inv} y se lo define siempre positivo.

2.1.2. Anisotropías

Existen varios factores que afectan la forma de la curva de magnetización, los cuales se denominan fuentes de anisotropía. Hay varios tipos de anisotropías:

- Anisotropía cristalina
- Anisotropía de forma
- Anisotropía de tensiones
- Anisotropía inducida por temperatura, deformación plástica o radiación.
- Anisotropía de intercambio

A lo largo de este trabajo nos centraremos principalmente en las dos primeras.

La Fig. 2.2 muestra los diferentes comportamientos de la magnetización según el campo externo varíe su dirección de aplicación, ya que \mathbf{M} es una cantidad vectorial y por lo tanto su comportamiento dependerá de la dirección del campo \mathbf{H} aplicado. Decimos que debido a las propiedades magneto-cristalinas de este material, la magnetización alcanza antes su valor de saturación en la dirección $\langle 111 \rangle$ con respecto a la dirección $\langle 100 \rangle$, por lo tanto estas direcciones se definen como *eje de fácil* y *difícil* magnetización respectivamente. Por último, la dirección $\langle 110 \rangle$ presenta un comportamiento intermedio. De esta manera, un proceso analítico para determinar cuál es el eje de fácil magnetización consiste en calcular los valores máximos de χ en las diferentes direcciones de campo aplicado; el mayor de estos valores estará asociado al eje de fácil magnetización. Gráficamente lo que se debe observar es mayor cuadratura en el ciclo mayor de histéresis.

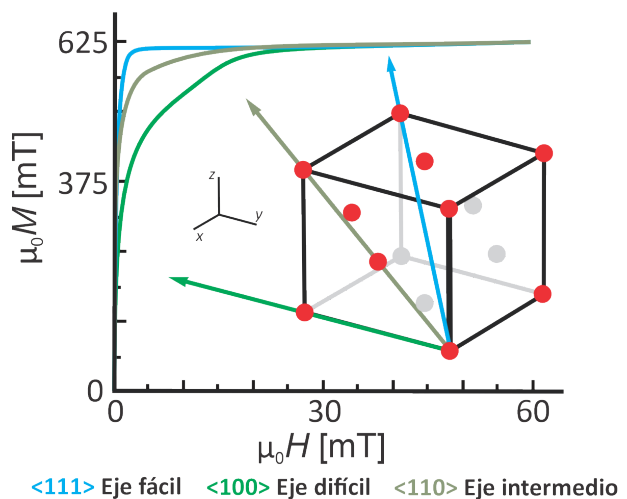


Figura 2.2: Comportamiento de la magnetización M según la dirección del campo aplicado H en un monocristal con estructura cúbica fcc . La estructura cúbica cristalina ilustra las diferentes direcciones estudiadas y detalla si es un eje de fácil, intermedia o difícil magnetización. Ilustración adaptada de [69].

Anisotropía Cristalina

También llamada *anisotropía magnetocristalina*, es una característica intrínseca de cada material, y es la que da origen a la coercitividad en los materiales magnéticos permanentes. Como su nombre lo indica, esta propiedad es generada por la estructura cristalina del material, es decir, de acuerdo a la disposición periódica de los átomos en la red.

La anisotropía magnetocristalina es producida por la interacción espín-órbita. Los orbitales electrónicos están acoplados a la estructura cristalográfica, y por medio de su interacción con los espines hacen que éstos prefieran alinearse a lo largo de ciertos ejes cristalográficos bien definidos. Como se mencionó anteriormente, existen diferentes direcciones en el espacio en las cuales resulta más fácil magnetizar un dado cristal: *eje de fácil magnetización*.

Dado que el campo aplicado debe realizar un trabajo contra la "fuerza de anisotropía" para desviar el vector de magnetización de una dirección fácil, debe haber energía almacenada en cualquier cristal en el que M_s apunte en una dirección difícil; a ésta se denomina *energía magnetocristalina* E_{mc} . Usualmente, esta energía se expresa en coordenadas polares, donde el ángulo φ indica la dirección de \mathbf{M} en el material.

En materiales con estructuras cristalinas hexagonales (anisotropía uniaxial), como el Cobalto, la densidad de energía magnetocristalina se describe aproximadamente como [69]:

$$E_{mc} = K_0 + K_1 \sin^2(\varphi) + \dots \quad (2.4)$$

donde las constantes de anisotropía, K_0 y K_1 , son parámetros que dependen de la temperatura, característicos de cada material y φ es el ángulo que forma el eje z con \mathbf{M} .

En la mayoría de los cristales hexagonales, el eje c es el eje de fácil magnetización. Por lo tanto, de la Ec. (2.4), cuando $\varphi = 0$, es decir con el vector \mathbf{M} alineado con este eje, la densidad de energía es mínima $E_{mc} = K_0$.

Para rotar el vector \mathbf{M} hasta una dirección perpendicular al eje fácil en un cristal uniaxial, es necesario aplicar un campo cuyo valor aproximado es [69]:

$$H_u = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s}. \quad (2.5)$$

A este campo se lo conoce como *campo de anisotropía* del material magnético, y a K_1 se la denota como K_{mc} , haciendo referencia a la constante de anisotropía magnetocristalina.

Anisotropía de forma

La *anisotropía de forma* está directamente relacionada con la energía magnetoestática del imán que se considere, la cual surge de las interacciones dipolares. Esta energía tiene su origen en la interacción de los momentos magnéticos del material con su propio campo \mathbf{H}_D , es decir, en la interacción de \mathbf{M} con \mathbf{H}_D .

El campo \mathbf{H}_D surge del hecho que las fuentes de campo magnético vienen dadas por la divergencia de la magnetización, $\nabla \cdot \mathbf{H} = -\nabla \cdot \mathbf{M}$. En particular, esta divergencia es distinta de cero sólo en los bordes del material, es decir, en las discontinuidades. Esto lleva a imaginar densidades de cargas magnéticas en la superficie del material, las cuales funcionan como fuentes y sumideros de campo. Por lo tanto, \mathbf{H}_D es siempre opuesto a \mathbf{M} , y por ello recibe el nombre de *campo desmagnetizante*, y puede ser expresado como [69]:

$$\mathbf{H}_D = -\mathcal{N}_d \mathbf{M}, \quad (2.6)$$

donde \mathcal{N}_d es el tensor desmagnetizante, y depende de la forma de la muestra.

En la sección § 2.2.1 se explica en detalle el caso de geometría cilíndrica.

Energía de intercambio

La característica física que define a los materiales ferromagnéticos es la existencia de una magnetización espontánea (M_{es}), o sea, la presencia de magnetización aún en ausencia de campo magnético aplicado. Existe cierta temperatura, denominada *temperatura de Curie* T_c , la cual depende de cada material, en la que esta magnetización se anula.

Esta magnetización, $M_{es}(T)$ aparece como resultado de *interacciones de intercambio* (de origen cuántico) y depende de la temperatura. Para entender este funcionamiento de interacción, es necesario comprender cómo interactúan los electrones entre átomos vecinos. El principio de exclusión de Pauli [70] y la interacción coulombiana, provocan que los electrones tiendan a alinearse de manera paralela, o antiparalela, dando lugar al ferromagnetismo, o antiferromagnetismo, respectivamente, tal como ilustra en el esquema de la Fig. 2.3.

Entonces, si se supone que un alineamiento ferromagnético entre iones (o momentos magnéticos) puede ser destruido por una energía de Boltzman del orden de $k_B T_c$, es posible definir un parámetro A que represente la intensidad de energía de intercambio entre momentos magnéticos separados por una distancia a como:

$$A = \frac{k_B T_c}{a},$$

donde a es el parámetro de red. Además, una magnitud que da idea del alcance de las interacciones de intercambio en el sistema es la *longitud característica de intercambio* l_{ex} definida como:

$$l_{ex} = \sqrt{2A/\mu_0 M_s^2}, \quad (2.7)$$

siendo A y M_s la constante de intercambio y la magnetización de saturación respectivamente, y dependen del material.

2.1.3. Dominios Ferromagnéticos

Con el objetivo de explicar la inusual dependencia de la magnetización con el campo externo aplicada mostrada en la figura Fig. 2.1(A), Weiss postuló en 1907 que los ferromagnetos están conformados por *dominios magnéticos*. La Fig. 2.4 muestra un esquema de tal situación. Cada uno de estos dominios tiene magnetización igual al valor de saturación M_s , pero la dirección de magnetización varía de un dominio a otro, como se ve en la Fig. 2.4(A). El valor medido puede ser igual a cero en una dirección particular en que exista un número igual de dominios paralelos y antiparalelos en esa dirección. Si luego se aplica un campo magnético externo lo suficientemente grande como para rotar la dirección de todos los dominios, se obtiene la situación ilustrada en la Fig. 2.4(B), en la que se tiene el material totalmente magnetizado.

La hipótesis de Weiss sobre la existencia de estas regiones macroscópicas no son un mero artificio para simplificar el comportamiento de un material ferromagnético, ya que varias investigaciones respaldan la veracidad de esta teoría [71, 72, 73].

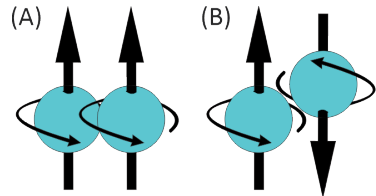


Figura 2.3: Ilustración ideal de los electrones (o iones) con sus respectivos momentos magnéticos, (A) paralelos, en donde se da lugar al ferromagnetismo; (B) antiparalelos, dando lugar al antiferromagnetismo.

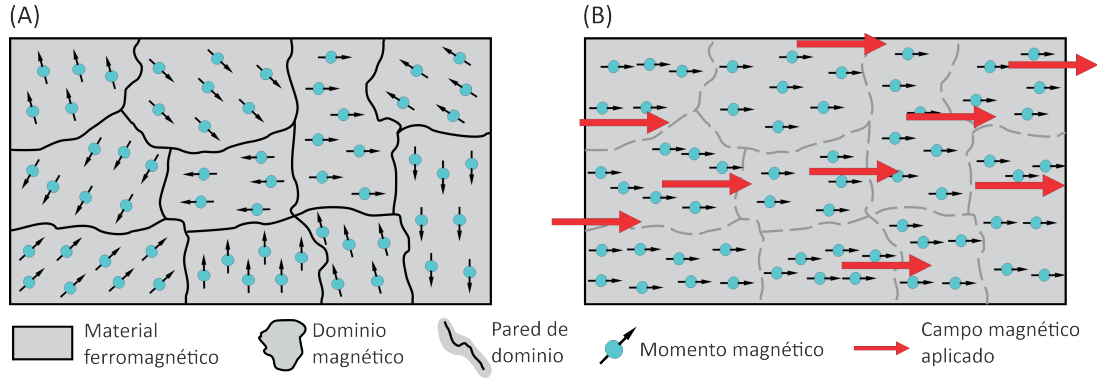


Figura 2.4: Ilustración de la estructura interna de un material ferromagnético. (A) En ausencia de campo magnético aplicado y magnetización nula. (B) En presencia de campo magnético aplicado, en donde la magnetización alcanza la saturación. Las líneas grises punteadas indican la desaparición de las paredes de dominios.

La formación espontánea de dominios disminuye la energía magnetostática asociada al flujo magnético producido por la magnetización, en el exterior del material. Sin embargo, la región de transición entre dominios con diferentes direcciones, llamada *pared de dominio*, incrementa la energía de intercambio del material, debido al desalineamiento de los momentos magnéticos. El equilibrio entre estos dos efectos contrapuestos define los valores de *ancho de pared* δ y *densidad superficial de energía* γ de las paredes de dominio. Por medio de un tratamiento teórico simple [69] se muestra que los valores de δ y γ vienen dados por:

$$\delta = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (\text{i}) \qquad \gamma = \sqrt{AK_1} \quad (\text{ii}) \qquad (2.8)$$

2.2. Micromagnetismo

El *micromagnetismo* surge en el año 1940 [68, 74]; el nombre fue propuesto por William F. Brown, para explicar el procedimiento por el cual la distribución de espines en un ferromagneto de tamaño finito se resuelve a partir de primeros principios. Brown estableció la teoría del micromagnetismo como una herramienta eficiente para describir los procesos de magnetización y las propiedades características de un ciclo de histéresis, afirmando que la determinación de los estados de equilibrio estable del vector magnetización de un ferromagneto se realiza minimizando las energías involucradas.

Por lo tanto, desde el punto de vista termodinámico, el potencial apropiado para describir sistemas magnéticos es el de Gibbs. De esta manera, la densidad de energía libre viene dada por

$$\phi_t = u - sT - \mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}, \qquad (2.9)$$

donde u , s , y μ_0 son la densidad de energía interna, la entropía y la permeabilidad magnética del vacío respectivamente. Las ecuaciones que describen el micromagnetismo, llamadas *ecuaciones de Brown*, se obtienen de la minimización de ϕ_t con respecto al ángulo φ entre \mathbf{M} y \mathbf{H} . El tratamiento teórico correspondiente para obtenerlas se encuentra desarrollado en [68, 74]. Sin embargo, hay algunos pocos casos donde estas ecuaciones se pueden resolver analíticamente. Por último, la densidad de energía libre de Gibbs magnética total para un ferromagneto puede expresarse como la siguiente suma: +

$$\phi_t = E_{\text{ex}} + E_{\text{mc}} + E_{\text{ms}} + E_z + E_{\text{st}}, \qquad (2.10)$$

donde E_{ex} es la energía de intercambio; E_{mc} es la energía magnetocristalina; E_{ms} energía magnetostática, asociada con la anisotropía de forma; E_z la energía Zeeman asociada a la interacción con el campo externo; y E_{st} energía magnetoelástica. Las primeras tres –de mayor importancia en este trabajo– ya fueron desarrolladas en la sección anterior, mientras que los demás términos se pueden encontrar bien detallados en la literatura [69, 75].

2.2.1. Teoría para nanohilos cilíndricos

Para poder estudiar el comportamiento magnético de NHs de geometría cilíndrica es necesario realizar una serie de aproximaciones que permiten llevar a cabo un desarrollo teórico, más o menos aproximado, del estado de magnetización del NH.

En primera instancia, es posible aproximar un NH mediante un elipsoide prolado, como se ilustra en la Fig. 2.5. Este tipo de elipsoide se caracteriza por tener dos de sus ejes iguales ($a = b$).

Además, mediante el estudio de la anisotropía de forma (ver § 2.1.2) que se presenta en un NH es posible introducir el factor (o tensor) desmagnetizante \mathcal{N} , cuyo origen viene dado por la energía magnetostática del sistema. Para la geometría propia de un elipsoide las únicas componentes no nulas de este tensor son las de la diagonal, denotadas como N_i . De esta manera para la aproximación de interés, de elipsoide prolado, los factores desmagnetizantes vienen dados por [69]:

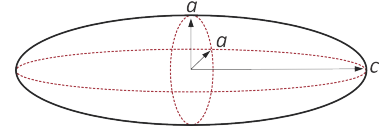


Figura 2.5: Ilustración de un elipsoide prolado con ejes $a = b$ y c . Aproximación de interés cuando $a \ll c$ para un NH aislado con sección transversal circular.

$$N_c = \frac{1}{A_r - 1} \left[\frac{A_r}{\sqrt{A_r^2 - 1}} \ln(A_r + \sqrt{A_r^2 + 1}) - 1 \right] \quad (2.11)$$

$$N_a = \frac{1 - N_c}{2}, \quad (2.12)$$

donde $A_r = c/a$ es llamada *relación de aspecto* del elipsoide. Para NHs, generalmente, esta magnitud es muy grande, es decir, el largo del NH es de magnitud mucho mayor que su diámetro. Por lo tanto, se debería esperar que $N_c \simeq 0$ y $N_a = N_b \simeq \frac{1}{2}$, ya que se debe cumplir que $\text{Tr}(\mathcal{N}) = 1$. Por lo tanto, si la anisotropía de forma puede resumirse en la siguiente expresión [69]:

$$K_{\text{fo}} = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 \Delta N \simeq \frac{1}{4} \mu_0 M_s^2 [1 - 3N_c],$$

se puede concluir que:

$$K_{\text{fo}} \simeq \frac{1}{4} \mu_0 M_s^2. \quad (2.13)$$

Con el objetivo de estudiar la estructura magnética de un sistema, es necesario saber si éste es capaz de formar múltiples dominios magnéticos en su estado de mínima energía, o si se comporta como un sistema monodominio. Por lo tanto, se puede definir el radio crítico r_c del elipsoide prolado a partir del cual ocurre esta transformación, y viene dado por la siguiente ecuación trascendente [76]:

$$r_c = \sqrt{\frac{6A}{N_c M_s} \left[\ln \left(\frac{2r_c}{a} - 1 \right) \right]} \quad (2.14)$$

siendo A , M_s y N_c la constante de intercambio, la magnetización de saturación del material y el factor desmagnetizante dado por la Ec. (2.11), respectivamente; y a el parámetro de red.

La **Tabla 2.1** resume los parámetros magnéticos importantes para el Co y la aleación $\text{Co}_{95}\text{Pt}_5$, que es la estudiada en este trabajo. Para algunas magnitudes de la aleación no se reportan investigaciones en donde estos valores sean exactos, por lo que se toma el 95 % del valor dado para el Co puro, considerando válida la ley de Vegard en estos casos [53].

Tabla 2.1: Valores de algunas propiedades magnéticas intrínsecas del Co y de la aleación $\text{Co}_{95}\text{Pt}_5$ a temperatura ambiente.

Propiedad	Símbolo	Cobalto	$\text{Co}_{95}\text{Pt}_5$
Temperatura de Curie (fase <i>hcp</i>)	T_c	1249 K [77]	—
Magnetización de saturación	$\mu_0 M_s$	1,79 T [69]	1,70 T ‡
Constante de anisotropía	K_1	410 kJ/m ³ [75]	390 kJ/m ³ ‡
Campo de anisotropía ⊗	$\mu_0 H_u$	0,575 T	0,296 T
Constante de intercambio	A	30×10^{-15} kJ/m [78]	$28,5 \times 10^{-15}$ kJ/m ‡
Longitud de intercambio •	l_{ex}	4,85 nm	5,10 nm
Energía de pared de dominio *	γ	$8,61 \times 10^{-10}$ kJ/m ²	$1,17 \times 10^{-9}$ kJ/m ²
Ancho de pared de dominio *	δ	8,55 nm	8,55 nm
Radio crítico monodominio	r_c	21,8 nm [79]	—

‡ Obtenido como el 95 % del valor para el Co puro.

⊗ Valor obtenido mediante la Ec. (2.5).

• Valor obtenido mediante la Ec. (2.7).

* Valor obtenido mediante la Ec. (2.8).

2.2.2. Anisotropía de interacción dipolar

La segunda aproximación que surge, se relaciona directamente con describir un modelo sobre la interacción que existe entre dos sistemas magnéticos, los cuales se encuentran lo suficientemente alejados como para que las interacciones de intercambio no tengan efecto. Un claro ejemplo de este tipo de sistema sería un arreglo de NHs, donde cada NH se ve representado como un sistema magnético propio. De esta manera, el único nexo que existe entre los NHs es a través de sus campos magnéticos externos, es decir, los campos desmagnetizantes que aparecen fuera de sus volúmenes, describiendo una *interacción dipolar* entre ellos. Por lo tanto, resulta conveniente introducir la anisotropía de interacción K_{dip} , correspondiente a este tipo de interacciones.

En el caso de un arreglo ordenado de NHs, una buena aproximación para obtener un valor explícito de K_{dip} , es modelar las interacciones dipolares entre los NHs por medio de un campo medio [80], que resulta en una anisotropía orientada en el plano del arreglo, proporcional a la magnetización de saturación M_s y a la porosidad P de la membrana (ver § 4.1), dando lugar a la ecuación:

$$K_{dip} = -2\mu_0 M_s^2 P. \quad (2.15)$$

Este valor es en realidad una cota superior, ya que toma en consideración que todos los poros de la membrana se han rellenado en su totalidad.

2.2.3. Anisotropía uniaxial total

Siguiendo con el análisis anterior, se puede definir una anisotropía magnética total K_{total} correspondiente a un arreglo de NHs, la cual resulta de las contribuciones de las anisotropías parciales relevantes, antes mencionadas:

$$K_{\text{total}} = K_{\text{mc}} + K_{\text{fo}} + K_{\text{dip}}, \quad (2.16)$$

esto es, la magnetocristalina K_{mc} , de forma K_{fo} y la de interacción dipolar K_{dip} .

Además, a través de datos experimentales se puede obtener un valor aproximado para la anisotropía del sistema, definida como anisotropía efectiva K_{eff} , la cual representa la densidad de energía total del sistema [11]. Esto es, cuando se observa un material con una anisotropía en una dirección particular, similar a una anisotropía uniaxial, se extiende la forma funcional dada por la Ec. (2.5) a la siguiente expresión:

$$H_{K,\text{eff}} = \frac{2K_{\text{eff}}}{\mu_0 M_s}. \quad (2.17)$$

Existen diferentes maneras de obtener un valor aproximado para K_{eff} [69]. En este trabajo se utilizará el llamado *método de las áreas*, el cual consiste en calcular el área que encierran los ciclos mayores de histéresis en el cuadrante superior derecho, tanto las configuraciones paralelas y perpendicular al eje de fácil magnetización; y luego el valor de K_{eff} viene dado por la resta de las áreas. La figura Fig. 2.6 ilustra este método en el caso simplificado del modelo de Stoner-Wohlfarth [69].

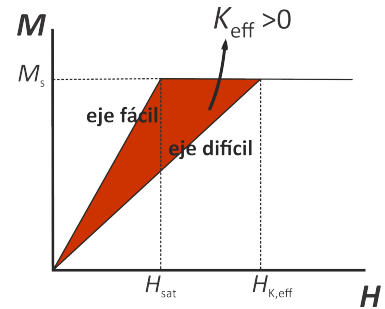


Figura 2.6: Ciclos de histéresis ilustrativos para ejes de fácil y difícil magnetización en un sistema de Stoner-Wholfarth. Se muestra sombreada el área representativa de la K_{eff} , configuraciones paralelas y perpendicular al eje de fácil magnetización; y luego el valor de K_{eff} viene dado por la resta de las áreas. La figura Fig. 2.6 ilustra este método en el caso simplificado del modelo de Stoner-Wohlfarth [69].

2.2.4. Campo crítico y modos de inversión

El campo en el que el estado saturado original de un sistema se vuelve inestable, tal que cualquier tipo de cambio en la configuración de la magnetización está *a punto* de comenzar, se llama *campo crítico de inversión de la magnetización* (o campo de nucleación, H_n).

El proceso de inversión de la magnetización se estudia linealizando las ecuaciones de Brown ($\delta\phi_t = 0$) es decir, considerando solo los términos lineales de la magnetización en la dirección del campo aplicado [81]. Según la geometría y las condiciones del problema, estas ecuaciones tienen distintas soluciones, cada una de ellas da lugar a mecanismos de inversión diferentes.

Interpretando estos conceptos en el desarrollo teórico para NHs, estos mecanismos de inversión de la magnetización, intentan describir el proceso que determina la forma en la que los momentos magnéticos se reorientan dentro del NH cuando se le aplica un campo externo. La Fig. 2.7 muestra los tres modos de magnetización más importantes: vórtice, transversal y rotación homogénea o coherentes,

Los primeros dos modos mencionados, corresponden a inversión mediante la nucleación, en los que pequeños volúmenes del material se invierten y comienzan a crecer mediante propagación de pared de dominio. Mientras que el modo de rotación coherente corresponde a una inversión global o deslocalizada, donde todos los momentos tienden a invertirse simultáneamente.

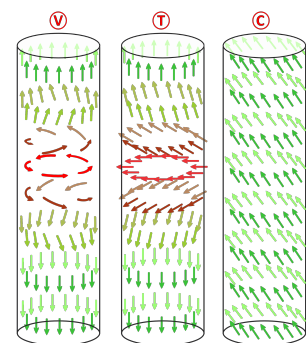


Figura 2.7: Distintos modos de inversión de la magnetización en un NH: (V) Vórtice (Curling), (T) Transversal y (C) Coherente.

Por lo general, los mecanismos de inversión deslocalizados aparecen en NHs uniformes, homogéneos y monocristalinos. Sin embargo, estas características rara vez se consiguen, ya que usualmente, en la síntesis de NHs, aparecen bordes de grano, imperfecciones del material y/o inhomogeneidad en el largo o diámetro del hilo, por lo que aparecen sitios adecuados para dar lugar a la nucleación [39].

Los mecanismos de inversión de la magnetización son responsables de controlar la coercitividad, H_c . Por lo tanto, estudiando cómo varía este parámetro con respecto al ángulo, φ , entre el campo externo y el eje fácil de los NHs, se puede inferir el modo de inversión presente en la muestra bajo estudio. Partiendo del modelo de Stoner-Wohlfarth [82], Vivas *et. al.* [83] han demostrado el comportamiento de la curva $H_c(\varphi)$ para el modo transversal y coherente. Definiendo el campo de nucleación como:

$$H_n(\varphi) = \frac{2[K_{fo}(\omega) + K_{mc}]\sqrt{1-t^2+t^4}M_S}{\mu_0M_S^2(1+t^2)}, \quad (2.18)$$

donde $t = \tan^{1/3}(\varphi)$, K_{mc} la constante de anisotropía magnetocrystalina y $K_{fo}(\omega)$ la constante de anisotropía de forma, donde ω es el ancho de la pared de dominio para el modo transversal y el largo del NHs en el modo coherente. Por otro lado, para el modo vórtice, el campo de nucleación viene dado por [72, 39]:

$$H_n^C(\varphi) = \mu_0 \frac{2K_{eff}^C}{M_S} \frac{(N_{\parallel} - s)(N_{\perp} - s)}{\sqrt{(N_{\parallel} - s)^2 \sin^2 \varphi + (N_{\perp} - s)^2 \cos^2 \varphi}} - N_{eff}M_S, \quad (2.19)$$

donde $s = 4kl_{ex}^2/d_{NH}^2$, con l_{ex} la longitud de intercambio, d_{NH} el diámetro del NH, k una constante que depende de la geometría del núcleo de inversión, N_{eff} es el factor desmagnetizante efectivo asociado a la interacción dipolar y $N_{\parallel, \perp}$ son los factores desmagnetizantes paralelo y perpendicular del núcleo de inversión, respectivamente.

En la Fig. 2.8 se ilustra la forma funcional de los tres modos de inversión mencionados anteriormente para una nanoestructura particular.

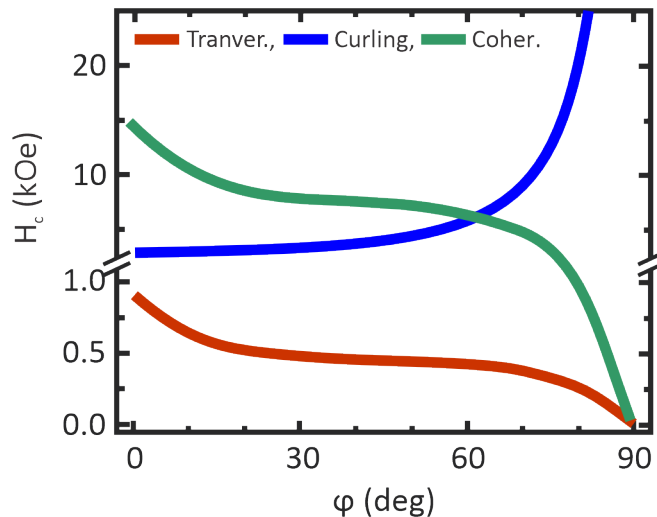


Figura 2.8: Forma funcional de los modos de reversión Transversal, Curling y Coherente para una lamina de Co. Figura adaptada de [84].

2.3. Modelo de Preisach y FORCs

El *modelo clásico de Preisach* se remonta a la histórica publicación del alemán Ferenc Preisach en 1935 [85]. Su enfoque se basó principalmente en los mecanismos físicos de la magnetización. Sin embargo, paralelamente, D. H. Everett y sus colaboradores, inventaron de forma independiente el modelo de Preisach y lo estudiaron para la histéresis de absorción [86], lo que indica claramente que las aplicaciones del modelo de Preisach no se limitan únicamente al ámbito de los procesos magnéticos. Luego, entre los años 1970 y 1980, el matemático ruso, M. Krasnoselskii, y sus colegas ampliaron el modelo hacia una idea matemática más general, reemplazando la interpretación física por una forma puramente matemática similar a la composición espectral de operadores [87]. El desarrollo teórico correspondiente puede encontrarse en la referencia [88].

Cuando se aplica este modelo en el marco del magnetismo, se propone que un material magnético está conformado por una superposición de *unidades biestables* [68], las cuales pueden ser representadas por dominios, partículas o *clusters* de partículas, un nanohilo o un conglomerado de ellos, etc.

Un sistema en equilibrio debería estar – con gran probabilidad – en las cercanías del estado de mínima energía libre. Cuando esta energía tiene una estructura compleja, el sistema se ve atrapado en un mínimo de energía local durante tiempos largos.

En un material ferromagnético, estos mínimos se modifican según el campo aplicado. De esta manera, la biestabilidad de las unidades que componen al material, (llamadas *unidades de Preisach*), están relacionadas con los saltos de Barkhausen [89, 90]. Cuando se detecta un salto de este tipo, se sabe que el sistema está dejando un estado metaestable en favor de algún otro estado de menor energía.

El proceso de magnetización es básicamente una secuencia de saltos de Barkhausen, y si fuera posible seguir correctamente los cambios de energía mientras se desarrolla la secuencia, se podría tener una descripción bastante específica de la magnetización del sistema. Si bien existen investigaciones que respaldan la existencia de los saltos de Barkhausen [91, 92], la principal dificultad de este planteo es que no se conocen los principios generales que controlan su estadística.

La Fig. 2.9 representa una unidad biestable magnética arbitraria confinada en el intervalo $-m_s \leq m \leq m_s$ ($\forall m_s > 0$). Además, la energía libre F_P que caracteriza cada unidad en los puntos $-m_s, 0$ y m_s viene dada por $-\mu_0 h_u m_s, \mu_0 h_c m_s$ y $\mu_0 h_u m_s$ respectivamente, donde h_c y h_u son valores apropiados de campo magnético. Luego, se asume que la unidad se acopla linealmente con el campo externo. De la Ec. (2.10) se obtiene

$$\phi_t = \phi_P(m, H) = F_P(m) - \mu_0 H m, \quad (2.20)$$

situación que se observa en la Fig. 2.9 (Abajo). Además, dependiendo de los valores relativos de h_c, h_u, H y $\phi_P(m, H)$ pueden aparecer uno o dos mínimos locales.

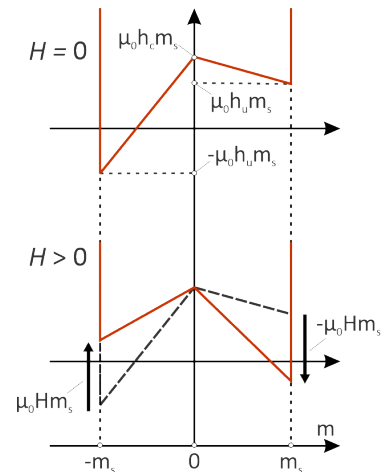


Figura 2.9: Arriba: Perfil de energía $F_P(m)$ característico de una unidad Preisach. Abajo: su correspondiente potencial de Gibbs $\phi_P(m, H)$, definido en la Ec. (2.20). Figura adaptada de [68].

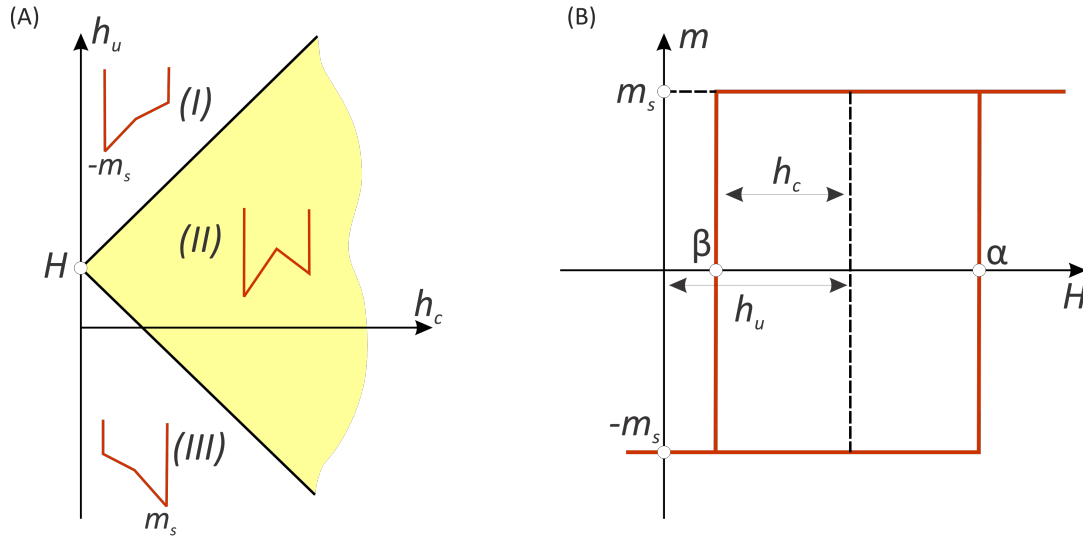


Figura 2.10: (A) Plano de Preisach, donde la energía libre de la Fig. 2.9 tiene uno o dos mínimos. Los contornos de la región (II), pintada de amarillo, describen los saltos de Barkhausen. (B) Ciclo cuadrado (o histerón) asociado con una unidad Preisach de la Fig. 2.9. Figuras adaptadas de [68].

Las condiciones de estabilidad se ilustran en la Fig. 2.10(A). Al plano generado por las coordenadas (h_c, h_u) se lo denomina *plano de Preisach*, donde cada punto representa una unidad biestable. También se observan las regiones (I) y (III) correspondientes a los estados de $\pm m$, y la región (II) correspondiente a la llamada *región (o cono) de metaestabilidad*, pintada de amarillo. Los bordes del cono representan bifurcaciones donde ocurren los saltos de Barkhausen. Por lo tanto, al aplicar el campo magnético externo H , los saltos entre las diferentes regiones ocurren para $H = h_u + h_c$, donde el sistema pasa de la región (II) a la (III), lo contrario ocurre si $H = h_u - h_c$, pasando de región (II) a la (I).

En la literatura, se propone al modelo de Preisach partiendo de la idea de que cada unidad biestable puede ser representada por un ciclo cuadrado, llamado *histerón*, como el que se muestra en la Fig. 2.10(B). Así, el sistema en su totalidad se compone de una colección de estos histerones, donde los campos de inversión para cada uno α y β se definen según los valores:

$$\alpha = h_u + h_c \qquad \beta = h_u - h_c \qquad (2.21)$$

verificándose la desigualdad $\alpha \geq \beta$, e interpretándose a los campos h_c y h_u como el campo coercitivo local y el campo de interacción de la unidad con el medio, respectivamente. De esta forma, cada unidad queda unívocamente representada por las coordenadas (α, β) , invirtiéndose según la acción del campo externo.

Tal como se ve en la Fig. 2.11, cuando un material ferromagnético es llevado a la saturación, cualquier historia del campo externo que haya llevado al sistema hasta tal situación se verá reflejada en la llamada *línea de estado* $b(h_c)$, la cual divide al plano de Preisach en dos regiones: una región a la que pertenecen las unidades en el estado $-m_s$ y otra en la que están los puntos representativos de unidades en el estado m_s . Esta línea de estados cumple las siguientes propiedades:

1. $H - h_c \leq b(h_c) \leq H + h_c$
2. $-1 \leq \frac{db}{dh_c} \leq 1$
3. $b(h_c = 0) = H$

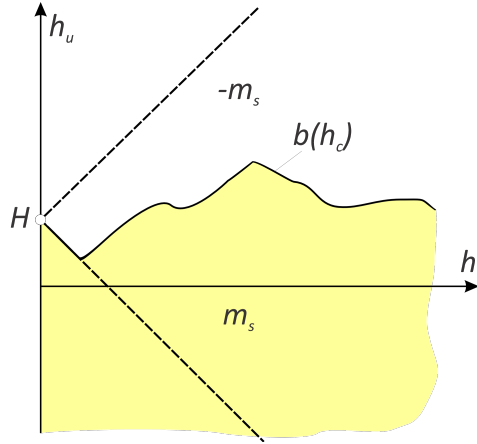


Figura 2.11: Estado de un sistema de Preisach generado por una historia de campo arbitraria, que termina en un valor de campo H . Figura adaptada de [68].

Dado un sistema descrito por una colección de N unidades de Preisach distribuidas uniformemente en el plano de Preisach, la magnetización media M del sistema resulta de la suma de las contribuciones que provienen de todas las unidades de la colección. Sea $n(h_c, h_u)dh_cdh_u$ el número de unidades de Preisach presentes en el elemento dh_cdh_u normalizadas como:

$$\int_0^\infty dh_c \int_{-\infty}^\infty n(h_c, h_u)dh_u = N.$$

La magnetización media del sistema en el estado específico dado por una línea $b(h_c)$ será:

$$M = \frac{1}{V} \int_0^{b(h_c)} dh_c \left[\int_{-\infty}^{b(h_c)} \Delta m(h_c, h_u)n(h_c, h_u)dh_u - \int_{b(h_c)}^\infty \Delta m(h_c, h_u)n(h_c, h_u)dh_u \right],$$

donde V es el volumen del sistema. Esta ecuación puede reformularse en términos de la distribución *efectiva* o distribución de Preisach:

$$P(h_c, h_u) = \frac{\Delta m(h_c, h_u)n(h_c, h_u)}{N\langle \Delta m \rangle}, \quad \text{con} \quad \int_0^\infty dh_c \int_{-\infty}^\infty P(h_c, h_u)dh_u = 1,$$

donde $\langle \Delta m \rangle$ es el momento magnético medio de una unidad, dado por $\langle \Delta m \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty dh_c \int_{-\infty}^\infty \Delta m(h_c, h_u)n(h_c, h_u)dh_u$.

Así, se obtiene

$$M = M_s \int_0^\infty dh_c \left[\int_{-\infty}^{b(h_c)} \Delta m(h_c, h_u)dh_u - \int_{b(h_c)}^\infty \Delta m(h_c, h_u)dh_u \right], \quad (2.22)$$

donde se define $M_s = \frac{N\langle \Delta m \rangle}{V}$ como la magnetización de saturación del sistema.

Para la correcta descripción de la simetría representada por las ramas superior e inferior de los ciclos de histéresis reales (Ver Fig. 2.1(A)), puede verse de [68] que la distribución P debe cumplir la siguiente condición de simetría: $P(h_c, h_u) = P(h_c, -h_u)$. Con esto, la Ec. (2.22) resulta:

$$M = M_s \int_0^\infty dh_c \int_0^{b(h_c)} P(h_c, h_u)dh_u, \quad (2.23)$$

por lo tanto, la condición de simetría impone que solo los valores de $h_c > 0$ contribuyen a la M del sistema.

Si bien el modelo de Preisach se enfoca en la descripción de sistemas histeréticos, existen ciertas características que deben cumplir estos sistemas para que dicho modelo pueda ser

aplicado. Un enfoque plausible podría ser la identificación de unidades físicamente reales, con propiedades similares a las propuestas por Preisach; sin embargo conocer este tipo de unidades de antemano no es sencillo. El modelo de Preisach, debido a su estructura matemática, predice curvas de magnetización caracterizadas por ciertas propiedades cualitativas, independientemente de su detallada forma. Estas propiedades son conocidas como *Memoria del punto de retorno* (RPM, de sus siglas en inglés) y la congruencia, y sus conceptos serán brevemente desarrollados a continuación.

- **Memoria del punto de retorno (RPM):** Se realiza un barrido de campo desde la saturación, M_s , hasta un valor arbitrario H_1 , seguido de un ciclo de campo entre el valor H_1 y otro punto arbitrario H_2 , para luego regresar a H_1 . El modelo afirma que se borra la memoria de inversión intermedia entre los campos H_1 y H_2 . La Fig. 2.12(A) muestra mediciones experimentales de RPM para una muestra de Si-Fe [68].
- **Congruencia:** Afirma que los ciclos de histéresis menores limitados por los mismos campos de inversión superior e inferior son geoméricamente congruentes, siempre que la secuencia de campos se origine en la saturación. La Fig. 2.12(B) muestra el fenómeno de congruencia para una distribución de Preisach particular.

Que un sistema cumpla con estas dos propiedades que pueden ser testeadas experimentalmente, es el punto central para poder aplicar el modelo de Preisach. Para un mayor desarrollo teórico -riguroso- sobre estos conceptos, el lector puede consultar la la Sec. 13.3 de la referencia [68].

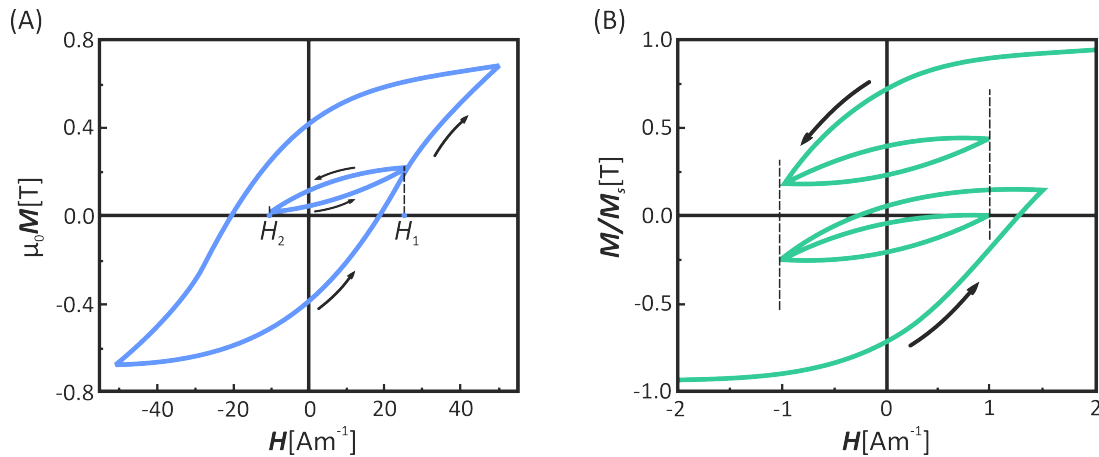


Figura 2.12: (A) Ejemplo de RPM, mediciones experimentales para una muestra no-orientada de Si-Fe. (B) Ciclos menores para la misma historia de campo, calculada desde un distribución Preisach con factorización Lorentziana. Las líneas punteadas describen los puntos geoméricamente congruentes. Figuras adaptadas de [68].

Por su parte, las *curvas de inversión de primer orden* (FORCs, de sus siglas en inglés) [93], fueron propuestas como un método experimental para caracterizar las interacciones entre “entidades” magnéticas dentro de un sistema ferromagnético [94]. Su desarrollo experimental consiste en realizar un conjunto de ciclos menores de histéresis partiendo de la rama descendente del ciclo mayor de histéresis (es decir, desde el estado de saturación). Para esto es conveniente trabajar con las variables (α, β) definidas según la Ec. (2.21), que son las variables que pueden controlarse experimentalmente.

La medición de una curva FORC (ver Fig. 2.13) comienza saturando la muestra con un campo positivamente grande H_{sat} ; luego el campo se disminuye hasta un valor α . La curva de inversión propiamente dicha se obtiene al determinar la magnetización a medida que el campo aplicado se incrementa desde α hasta la saturación. La magnetización en el punto β de la curva de inversión que comienza en α se denota $M(\alpha, \beta)$ y cumple que $\beta \geq \alpha$.

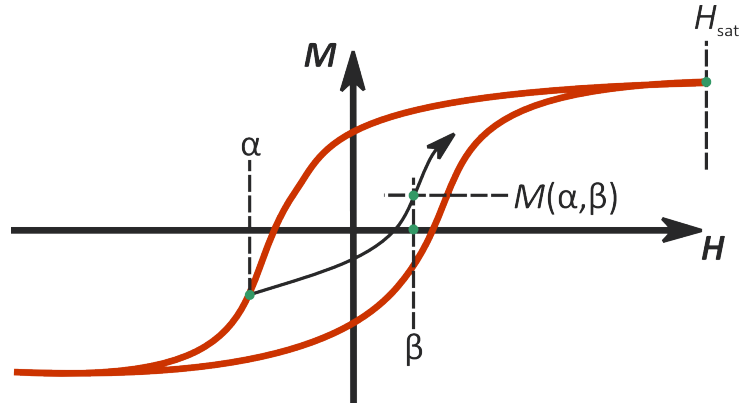


Figura 2.13: Definición de una FORC. Además, se muestra los diferentes parámetros relevantes, y la magnetización $M(\alpha, \beta)$ en un punto arbitrario de la curva.

De esta manera, un conjunto de mediciones FORCs puede ser transformado en un mapa de contorno, el cual se denomina *diagrama FORC* (o distribución FORC). Son obvias las similitudes que existen entre un diagrama FORC y un diagrama Preisach. Si bien se destacan importantes distinciones entre estos dos conceptos [93], a lo largo de este trabajo un diagrama FORC se presenta de manera indistinta a un diagrama Preisach. Esta suposición permite redefinir la distribución Preisach dada en la Ec. (2.23) como:

$$\rho_{\text{FORC}}(\alpha, \beta) = 2M_s P(\alpha, \beta) \tag{2.24}$$

y por lo tanto puede demostrarse [94] que:

$$\rho_{\text{FORC}}(\alpha, \beta) = -\frac{\partial^2 M(\alpha, \beta)}{\partial \alpha \partial \beta}, \tag{2.25}$$

lo que asegura que el conjunto de mediciones FORCs puede transformarse en un mapa de contorno mediante estas derivadas mixtas.

2.4. Técnicas de caracterización

En esta sección se explica cómo funcionan las diferentes técnicas que se han utilizado para caracterizar las muestras estudiadas.

2.4.1. Microscopía

Existen diferentes instrumentos de laboratorio, como el microscopio óptico, el cual utiliza el rango de longitud de onda del visible (400 nm ~ 750 nm) para hacer observaciones, o los microscopios electrónicos que, como su nombre lo indica, se basan en utilizar un cañón de electrones acelerados para escanear muestras. En esta ocasión se hará mención de un solo tipo de ellos, el cual se utilizó para observar los NHs de este trabajo.

Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La Fig. 2.14 muestra el esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM, de sus siglas en inglés), el cual es capaz de producir imágenes de objetos nanométricos en muy alta resolución. Su funcionamiento está directamente relacionado con la interacción de electrones con la materia. Un emisor genera un haz de electrones mediante una diferencia de potencial (entre 200 V y 30 kV), los cuales viajan a través de un tubo al vacío. Luego un sistema de lentes magnéticas y un sistema de deflexiones permiten manipular el haz de electrones y generar un barrido superficial de la muestra. Los electrones interactúan con la superficie de la muestra y se generan diferentes señales, como electrones secundarios, electrones retro-dispersados o rayos X, donde cada señal es captada por diferentes tipos de sensores y ayudan a obtener distinta información sobre la muestra. Este tipo de microscopio es capaz de alcanzar hasta 10 nm de resolución.

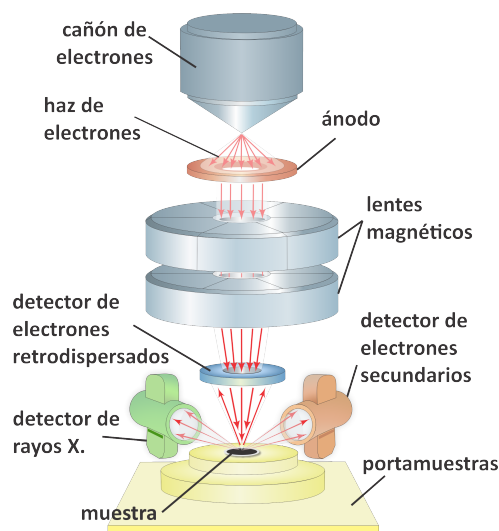


Figura 2.14: Ilustración esquemática de un microscopio electrónico de barrido (SEM). Se observan sus diferentes componentes y el recorrido del haz de electrones hasta llegar a la muestra.

Espectroscopía de rayos X en dispersión de energía (EDS)

Esta técnica se utiliza para hacer un análisis elemental, o caracterización química, de un material. El principio físico se basa en la emisión atómica de rayos X. Cuando se examina una muestra mediante microscopía SEM, el haz de electrones incidentes puede provocar transiciones electrónicas. Estas transiciones entre los niveles de energía, puede dar lugar a la emisión de rayos X, con un espectro característico dependiente del átomo de origen, lo cual permite el análisis de composición de elementos en la muestra. La posición de los picos identifica el elemento, mientras que la intensidad da información acerca de la concentración de éste en el material.

Las posiciones de los picos son predichas por la ley de Moseley [95]:

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma),$$

siendo ν la frecuencia del rayo X, Z el número atómico y C y σ constantes que dependen del tipo de serie del espectro.

2.4.2. Cristalografía

La cristalografía es la ciencia que estudia cómo se disponen los átomos dentro de los cristales. Esta disposición puede ser estudiada mediante varias técnicas como la difracción de neutrones, de electrones o la de rayos X. Esta última es la que se ha aplicado para analizar las muestras en este trabajo.

En los sólidos cristalinos o policristalinos los átomos están organizados o empaquetados de diferentes formas, dando lugar a lo que se conoce como *Estructuras Cristalinas*. Esta clasificación permite describir la estructura de los sólidos a partir de una “celda unitaria” y de la posición exacta que tienen los átomos dentro de la misma.

Difracción de rayos X (DRX)

Un buen análisis de la estructura cristalina del material, así como sus fases o los detalles de estructura, se puede llevar a cabo mediante la difracción de rayos X.

Cuando un objeto tiene una disposición periódica en su estructura molecular y es interceptada por una onda electromagnética, se genera la situación ilustrada en la Fig. 2.15(A), donde Σ y Λ son dos planos de átomos con los índices de Miller (hkl) [96] espaciados por una distancia interplanar d_{hkl} . En el esquema, 1 y 2 son rayos X de luz monocromática similares, de longitud de onda λ , mientras que 1' y 2' son los respectivos haces difractados después de interceptar los átomos P y Q. Como puede verse en la Fig. 2.15(A), el haz 2 recorre una mayor trayectoria que el haz 1; por lo tanto de estas observaciones se tiene que la interferencia constructiva de estos haces se dará cuando la diferencia de camino óptico entre ellos sea un número entero de longitud de onda ($n \cdot \lambda$), lo que conduce directamente a la ecuación conocida como *Ley de Bragg*:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}(\theta) \quad \forall n \in \mathbb{N}. \quad (2.26)$$

La razón de utilizar DRX para caracterizar las muestras, es debido a que los rayos X tienen una energía elevada y por ende una longitud de onda corta, del orden de la escala atómica. De esta manera, los iones ubicados en cada sitio de red pueden difractar la onda incidente, generando un patrón (difractograma) característico del material estudiado. En la Fig. 2.15(B) se ilustra la técnica de DRX mediante geometría $\theta/2\theta$ o también llamada *crystal rotante*, donde el detector S y la muestra M van giran un ángulo θ y 2θ respectivamente con respecto al tubo F de rayos X fijo.

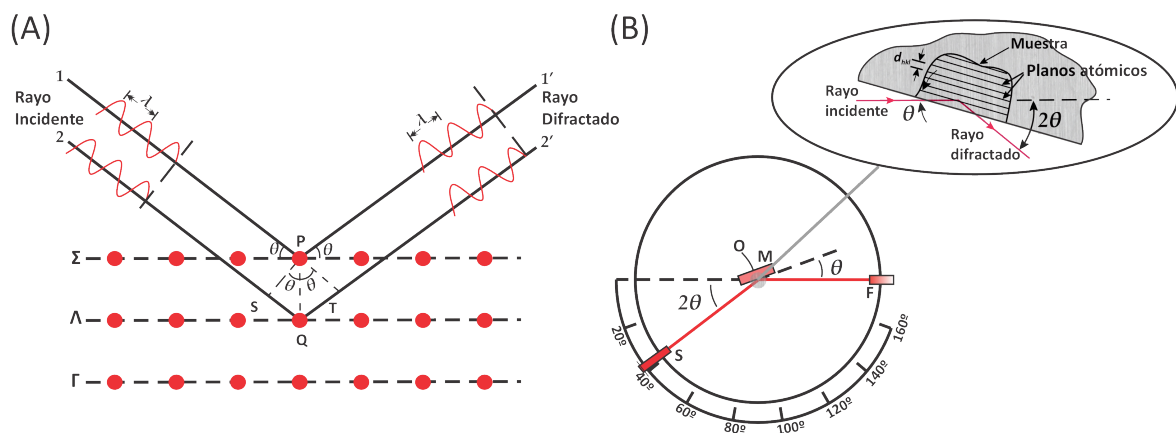


Figura 2.15: Ilustración del método de caracterización por rayos X (DRX). (A) Condición de difracción entre dos planos de Bragg. (B) Medición de DRX en configuración $\theta - 2\theta$.

Según la distribución de los átomos en la red, existen diferentes ecuaciones que relacionan los planos cristalinos (hkl) con distancias d_{hkl} y los parámetros de la red a, b y c [95]. Para una red cúbica se cumple:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (2.27)$$

mientras que para una red cristalina hexagonal (hcp), la relación viene dada por:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}. \quad (2.28)$$

Si bien la Ec. (2.26) determina los ángulos en donde se observa la condición de difracción, las estructuras cristalinas pueden tener ciertas restricciones adicionales. Por ejemplo, una red cúbica centrada en las caras fcc (face-center-cubic) sólo tendrá interferencia constructiva en familias de planos (hkl) en las cuales h, k y l sean todos pares o todos impares [96]. Además, la intensidad relativa entre picos determina si hay alguna textura cristalográfica $T(hkl)$ en la dirección (hkl) , es decir si existe una dirección preferencial del crecimiento de los cristales. Comparando los resultados de una medición de rayos X con un patrón de polvo policristalino, se define el parámetro de textura cristalográfica $T(hkl)$ como [97]:

$$T(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{N} \sum_{hkl} I(hkl)/I_0(hkl)}, \quad (2.29)$$

donde $I(hkl)$ e $I_0(hkl)$ representan las intensidades de los picos en la muestra y el patrón respectivamente, y N es el número de reflexiones (picos del difractograma medido) involucradas en el análisis. Si el material no presenta ninguna dirección preferencial de crecimiento, entonces $T(hkl) = 1 \forall (hkl)$. Si $T(hkl) > 1$, hay textura cristalográfica en la dirección (hkl) , mientras que $T(hkl) < 1$ implica una deficiencia de los planos cristalinos en dirección (hkl) con respecto al patrón del polvo.

Por otro lado, al estudiar la microestructura de una muestra, la *policristalinidad* juega un rol fundamental, ya que muchos de los materiales de origen natural o sintéticos no conforman una estructura cristalina perfecta, sino que en él existen imperfecciones, o bordes de grano, que separan regiones de perfecto ordenamiento, conocidas como *cristalitas*. Estos detalles afectan los picos de Bragg proporcionados por la difracción de rayos X. Una expresión semiempírica que relaciona los picos de Bragg con el tamaño, d_{Sch} , de cristalitas presentes en el material es la *Ecuación de Scherrer* [98], dada por

$$d_{Sch} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta)}, \quad (2.30)$$

donde β es el ancho del pico a media altura menos el ancho instrumental, λ la longitud de onda incidente y θ es el ángulo donde ocurre la interferencia constructiva. En esta ecuación no se consideran las tensiones generadas dentro del sólido.

Por último, dado que en este trabajo se estudia una aleación binaria de la forma A_xB_{1-x} , con x la fracción atómica, es relevante mencionar la ley de Vegard, que permite relacionar los parámetros de red $a[\xi]$ de cada material mediante la siguiente ecuación:

$$a[A_xB_{1-x}] = xa[A] - (1 - x)a[B].$$

2.4.3. Magnetometría

Hoy en día existen diversos instrumentos [95] que permiten medir con gran precisión el momento magnético –o magnetización– de un material, de los cuales se pueden mencionar el magnetómetro con gradiente de campo alternado (AFGM), el SQUID o el Magnetómetro de muestra vibrante (VSM, por sus siglas en inglés).

Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)

Este instrumento fue creado por S. Foner en 1959 [99]. En la Fig. 2.16 se puede observar una fotografía de este tipo de herramienta con los diferentes elementos que componen este tipo de magnetómetro. Su funcionamiento está basado en el cambio del flujo magnético en las bobinas cuando una muestra magnetizada está vibrando cerca de ella. Se sujeta a la muestra con cinta de teflón al final de la varilla (portamuestras) mientras que el otro extremo está fijo a un vibrador mecánico de frecuencia conocida; el campo magnético oscilatorio de la muestra en movimiento induce una *fem* en las bobinas de detección, la cual tiene magnitud proporcional al momento magnético de la muestra.

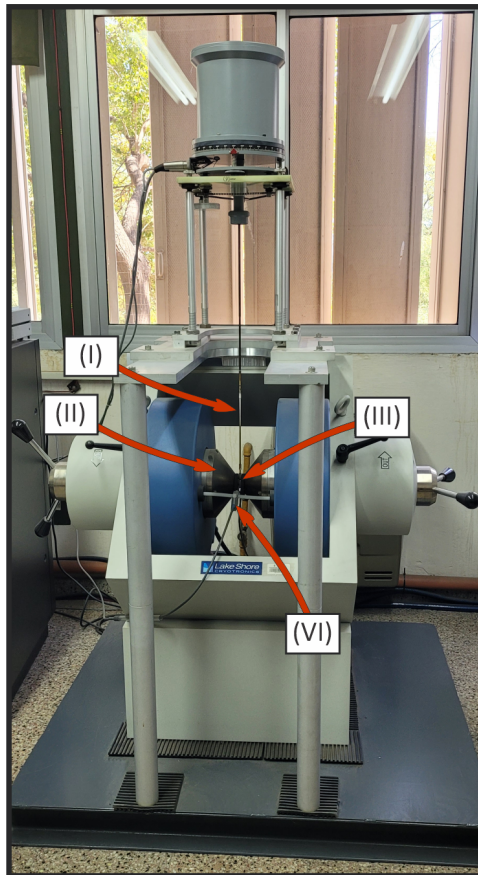


Figura 2.16: Magnetómetro de muestra vibrante (VSM) perteneciente al Grupo de Ciencias de Materiales – FAMAFA – UNC. Se aprecian los electroimanes de color azul, y el goniómetro cilíndrico superior para orientar la muestra. Se puede ver la (I) Varilla donde se coloca la muestra, (II) las piezas polares del electroimán, (III) la muestra y (VI) sensor Hall.

Métodos Experimentales

3.1. Síntesis por métodos electroquímicos

A lo largo de los últimos años se han desarrollado múltiples técnicas para la síntesis de NHs [100], entre las que se pueden destacar nanolitografía [101, 102, 103], la nucleación en polioles líquidos [104] o la electrodeposición de iones en membranas nanoporosas de diferentes materiales, como el policarbonato, los nanocanales de vidrio [105], la alúmina, entre otros. Esta última técnica, reportada por primera vez en 1970 por G. E. Possin [106], es la de mayor alcance en los diferentes laboratorios alrededor del mundo siendo utilizada para múltiples investigaciones [107], ya que tiene la particularidad de producir arreglos de NHs de diferentes materiales y de diámetros pequeños [105], y además su costo de producción es relativamente bajo. Por lo tanto, las membranas de alúmina nanoporosa (MAN) han sido utilizadas como plantillas para las síntesis de una gran variedad de nanomateriales, como los NHs [108, 109], los cuales se estudian en este trabajo, nanotubos [110, 111], nanodots [112] y antidots [113, 114].

Los nanoporos en una membrana de alúmina son formados por la *oxidación anódica* del aluminio [115]. Los tamaños de los poros suelen variar de 5 a 500 nm, y hasta 200 μ m de longitud, permitiendo la fabricación de NHs con relaciones de aspecto (ver § 4.2) muy altas. Con una preparación cuidadosa, se pueden conseguir regiones relativamente grandes de poros hexagonalmente ordenados.

En el desarrollo de este trabajo se crean NHs mediante la electrodeposición de iones en membranas de alúmina nanoporosa (Al_2O_3), de ahora en adelante mencionada como MAN. Si bien para este trabajo preparamos distintas MAN y electrodepositamos nanohilos para aprender las técnicas de síntesis, las muestras analizadas fueron preparadas y parcialmente caracterizadas por F. Meneses en su tesis doctoral [11, 53]. En este trabajo completamos la caracterización y la discusión sobre su comportamiento magnético.

Los pasos a seguir para obtener el arreglo final de NHs bimetálicos se detallan a continuación.

3.1.1. Fabricación de MAN

Debe entenderse que, tal como mencionamos anteriormente, la MAN sirve como contenedor o molde para la fabricación de los NHs, ya que ésta luego de una serie de procedimientos que detallaremos a continuación, conforma un arreglo hexagonal ordenado de poros hexagonales

tal como se muestra en la ilustración final de la Fig. 3.1. Las características generales de este tipo de molde para los hilos se ven directamente afectadas por el voltaje al cual se realiza el proceso de fabricación, en particular el diámetro del poro d_{poro} y la distancia centro a centro de poros vecinos d_{cc} , son de gran importancia ya que son estas las características que van a heredar los hilos en su crecimiento [116].

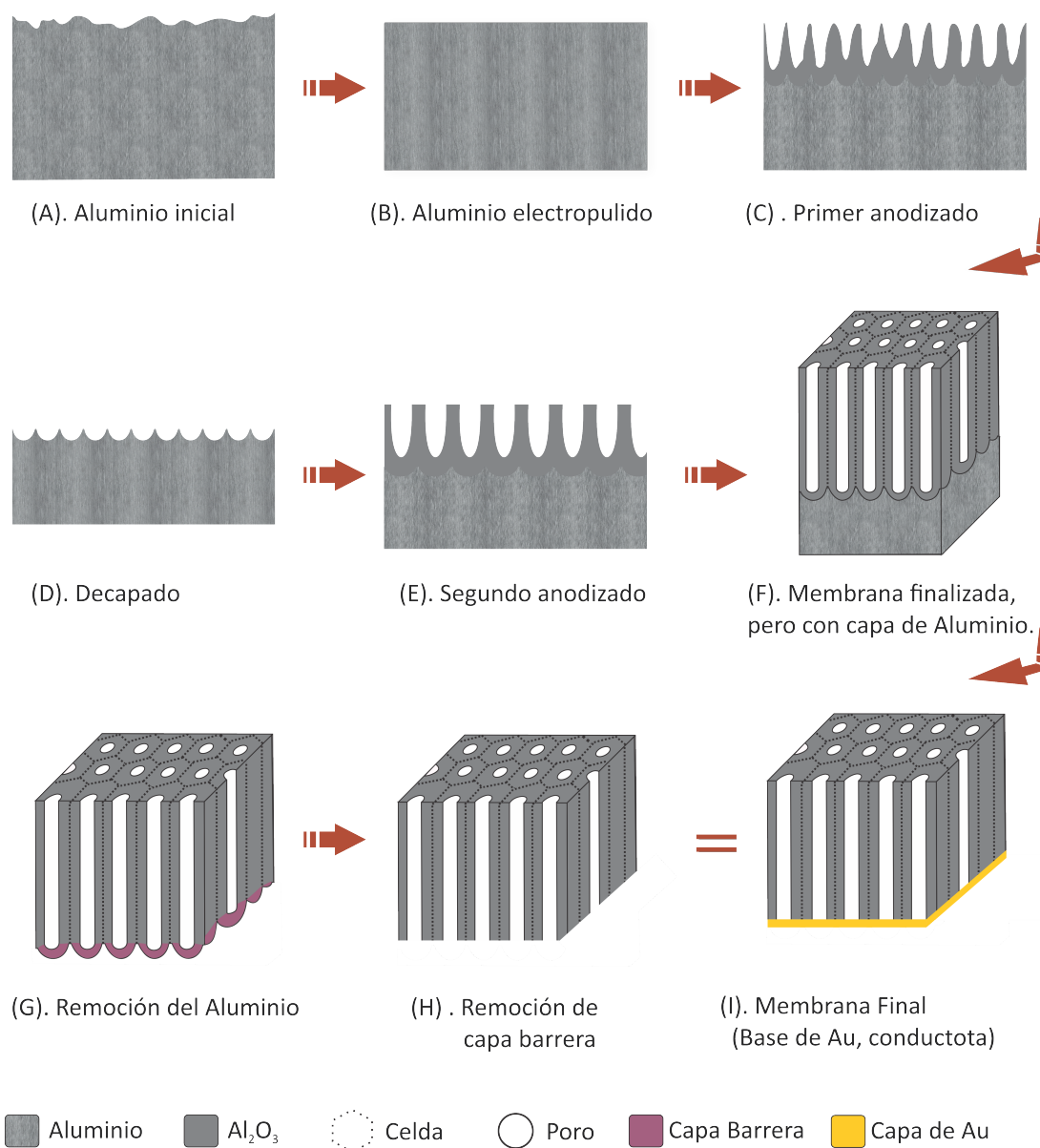


Figura 3.1: Ilustración esquemática de los pasos a seguir para la fabricación de una MAN por doble anodizado. Se detallan los colores y símbolos, el aluminio, la membrana de alúmina nanoporosa, la celda contenedora del poro, la capa barrera y el depósito de Au final.

Se define la porosidad P como la relación que hay entre la superficie ocupada por los poros y la de la membrana total; de esta manera si la membrana de MAN presenta un arreglo hexagonal de poros, se tiene:

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

Para obtener las MAN, se utilizó aluminio de alta pureza ($\sim 99,997\%$) que permite lograr un arreglo de poros cilíndricos distribuidos casi perfectamente de manera hexagonal en toda la plantilla. A continuación se describe en detalle cada paso del proceso que lleva a la obtención de una MAN por anodizado doble, nombrada de ahora en adelante como MAN-AD.

Corte de discos de Al

De una plancha de Al ultrapuro, cuyo espesor es de 0,2 mm, se extraen con un saca bocados 6 circunferencias de radio 1,5 cm. A continuación, se los hace pasar por un prensa con el objetivo de obtener discos de superficie lo más plana posible.

Limpieza por ultrasonido

Un equipo de ultrasonido permite realizar una limpieza superficial de impurezas que puedan encontrarse sobre los discos. Para esto, se los coloca en un vaso de precipitado con acetona y se lo hace sonicar por un tiempo de 10 a 15 minutos, luego se los enjuaga con agua ultrapura y se repite el procedimiento con etanol.

Electropulido

En este paso se realiza una limpieza profunda de impurezas removiendo la capa superficial de cada disco mediante el proceso de electrólisis, esperando concluir con un aspecto semiespejado sobre una de las caras. Se utilizan dos electrodos, el disco de Al cumple la función de ánodo mientras que una placa de grafito la del cátodo. El electrolito utilizado consta de una proporción 1:3 de HClO_4 y etanol, y con un voltaje aplicado de ~ 20 V en corriente continua. El tiempo de exposición es de ~ 3 min controlando que la temperatura del electrolito no supere los 40°C . El dispositivo experimental se puede ver ilustrado en la Fig. 3.2.

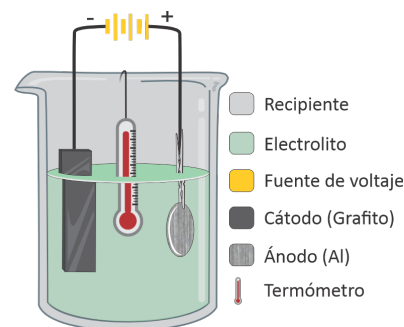


Figura 3.2: Ilustración esquemática del dispositivo experimental para realizar el electropulido de los discos de Al.

Primer Anodizado

Se trata de un proceso electroquímico encargado de generar la primera capa de óxido de aluminio, el cual crea canales irregulares pero distribuidos de una manera hexagonal ordenada, como se mencionó anteriormente. En esta etapa el tipo de ácido utilizado como electrolito, la concentración y el voltaje aplicado pueden controlar el tamaño de los poros. Para llevar a cabo este procedimiento se colocan los 6 discos en un celda de teflón, como se ve en la Fig. 3.3. Los discos son utilizados como electrodos de trabajo cumpliendo la función de ánodo mientras que una rejilla de Platino (P) cumple la función de cátodo, tal como se esquematiza en la Fig. 3.3(D). El electrolito utilizado es ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 0,3 M), el cual es mantenido a una temperatura de 2°C ; a 3°C . El voltaje aplicado es de $40(1)$ V de corriente continua; este último parámetro es de suma importancia ya que es el que otorgará la porosidad deseada a la membrana. En nuestro caso, el tiempo de este primer anodizado fue de aproximadamente 4 horas.

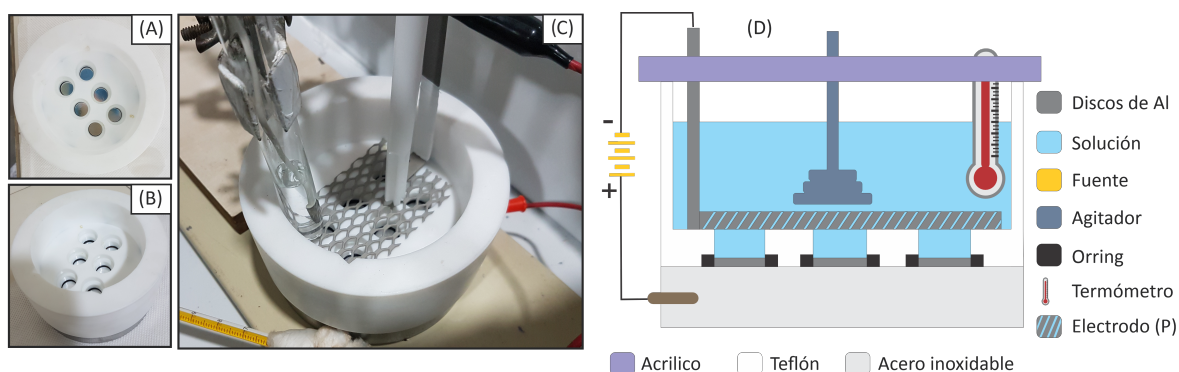


Figura 3.3: Fotografías de (A) y (B) celdas de anodizado; (C) Durante el proceso de anodizado, dentro de un recipiente para mantener la temperatura controlada. (D) Ilustración esquemática de un corte longitudinal de la celda con capacidad para 6 discos de Al.

Decapado

Este proceso se realiza con el objetivo de remover la alúmina generada en el primer anodizado, pero sin regresar a la situación inicial ya que la forma y posición de los poros ya quedó impresa en la base de Al. Para esto, se dejan los discos sumergidos en ácido fosfórico (H_3PO_4 ; 0,4 M) más trióxido de cromo (CrO_3 ; 0,3 M) durante aproximadamente unos 4 días a temperatura ambiente.

Segundo Anodizado

El segundo anodizado es el encargado de generar poros hexagonales de una manera ordenada. Aquí el proceso es análogo al primer anodizado, dejando actuar el ácido oxálico por ~ 20 hs a una temperatura de $1,6^\circ\text{C}$.

Remoción de la capa de Al

Si bien la membrana regular ya se ha formado en el paso anterior, todavía queda Al que no se ha oxidado y por lo tanto es necesario removerlo. Para ello se aplica una solución de cloruro de cobre(II) deshidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,1 M) más ácido clorhídrico (HCl ; 3M) sobre la cara no oxidada del disco.

Remoción de la Capa barrera

Esta capa hace referencia a la capa de óxido generada por el anodizado, la cual interfiere en la base de los poros, detalle que se ilustra en color bordó en la Fig. 3.1(G). El espesor de la capa barrera tiene una fuerte dependencia con factores como el tiempo de anodizado o el tiempo de acción del ácido fosfórico, así como también el electrolito y el voltaje utilizado. Para remover dicha capa, la solución química utilizada es H_3PO_4 5wt% y se la deja actuar por unos 30 minutos a una temperatura de 35°C . Un detalle importante es que puede aumentar el diámetro del poro en este procedimiento. Remover esta capa es realmente importante, ya que la alúmina es un material aislante y se necesita uno con conducción eléctrica para que actúe como electrodo en una de las caras de la MAN, y así permitir el depósito de los iones en ella.

Metalizado

Para dotar a las membranas de una capa conductora, se les hace un metalizado. Este proceso puede ser realizado con diversos elementos que sean buenos conductores, ya que esta capa hace de electrodo al momento de depositar los hilos, dado que la capa de Al ya ha sido removida. En este caso se optó por un metalizado (sobre el lado en el que estaba la capa barrera) con un pulverizado (*sputtering*) de Au de aproximadamente 60 nm, ya que éste es un excelente conductor de electricidad, no se oxida y no posee señal magnética apreciable que interfiera con las mediciones.

Como bien se mencionó anteriormente, la serie de procesos detallados se conoce como *anodizado doble* [107, 117, 118](AD).

Otra forma de obtener una membrana de alúmina nanoporosa consiste en utilizar la técnica de *anodizado fuerte* (HA por sus siglas en inglés). Esta técnica, a diferencia del AD, realiza un solo anodizado, con un voltaje variable, y de mayores valores máximos (100 V – 400 V a razón de $0,5 - 0,9 \text{ Vs}^{-1}$) generando por lo tanto poros de mayor diámetro [119].

Para este trabajo se sintetizó una MAN por HA, de ahora en adelante como MAN-HA, con un voltaje máximo de 150 V y una rampa de $0,08 \text{ Vs}^{-1}$.

3.1.2. Fabricación de nanohilos

En este trabajo estudiamos hilos bimetálicos de una aleación de Cobalto y Platino (Co-Pt), de composición 95 % Co y 5 % Pt, es decir, $\text{Co}_{95}\text{Pt}_5$. Los NHs fueron fabricados por F. Meneses [11, 53] mediante el método de electrodeposición con corriente continua (DC) en una MAN.

Para conservar una composición rica en cobalto y baja en el metal noble, se usó un electrolito compuesto por $0,015 \text{ M K}_2\text{PtCl}_6 \cdot 0,3 \text{ M CoSO}_4 \cdot 0,2 \text{ M H}_3\text{BO}_3$.

El proceso de electrodeposición se realiza en una celda de teflón con tres electrodos, similar a la utilizada para el anodizado. En la Fig. 3.4 se observan las fotografías con la secuencia de pasos para realizar el set up previo al depósito de los hilos, comenzando desde la colocación de la MAN hasta la celda ya cerrada con los 3 electrodos utilizados.

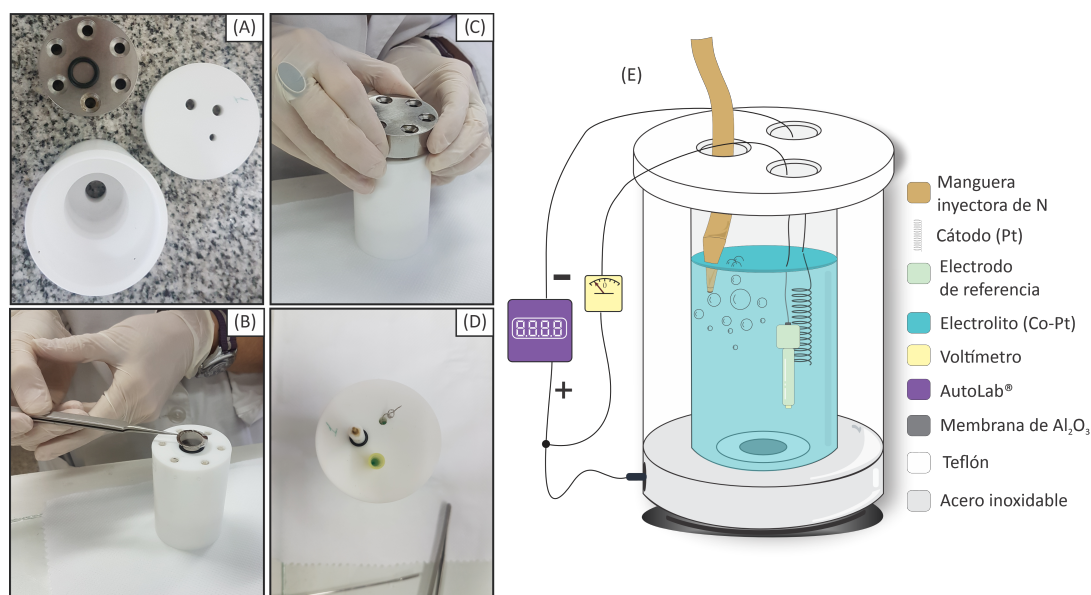


Figura 3.4: Fotografías tomadas en el laboratorio armando la celda para comenzar a fabricar los hilos. (A) Desarmada, donde se observa cada uno de sus componentes. (B) Colocando la MAN. (C) Colocando la base acero inoxidable para terminar con el armado. (D) Vista desde arriba, donde se observan los 3 electrodos a utilizar. (E) Ilustración de la configuración experimental durante la fabricación los NHs.

El cátodo corresponde a una bobinado (o rejilla) de platino, el ánodo a la membrana y un tercero de referencia. Por último, y no menos importante, se debe tener en cuenta el papel que juega el oxígeno del ambiente en el experimento, pudiendo generar óxidos con los cationes metálicos del electrolito; es por eso que se introduce un burbujeo bien controlado (para no entorpecer el camino de los iones metálicos hacia los poros) y constante con nitrógeno gaseoso (N_2) durante todo el proceso.

La diferencia de potencial generada en los electrodos permite desplazar iones de Co y Pt inmersos en el electrolito hacia los poros de la membrana, depositándose de esta manera sobre la base de Au realizada en el metalizado. De esta manera, los hilos comienzan a crecer en las cavidades cilíndricas. El tiempo de electrodeposición t_{ED} es de 15 minutos para los hilos crecidos en la membrana AD, mientras que para los hilos en la membrana HA es de 20 minutos.

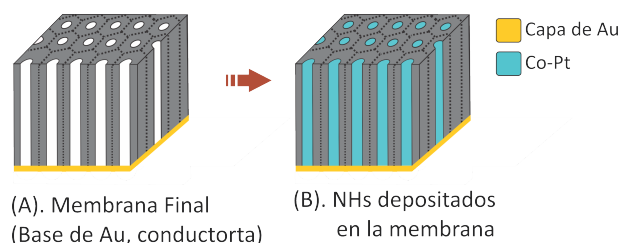


Figura 3.5: Ilustración de la MAN lista para sintetizar los NHs y luego del depósito.

La electrodeposición realizada es potenciostática, ya que el voltaje de electrodeposición V_{ED} entre el cátodo y el ánodo es mantenido constante. Este parámetro es de suma importancia ya que determinará la composición química de los NHs resultantes. El equipo encargado de controlar este voltaje es el AutoLab 302N, donde el electrodo de referencia es fundamental para tener mediciones precisas de voltaje y corriente. La Fig. 3.5 ilustra la MAN antes y después de realizar el depósito de los NHs.

Se puede encontrar información más detallada sobre el procedimiento para lograr la composición de los hilos que se estudian en este trabajo en las investigaciones de [53].

- ❖ **Remoción de la capa de Au:** Muchas veces es necesario remover la capa conductora de Au, depositada en la etapa de metalizado (§ 3.1.1) para, por ejemplo, examinar en detalle la morfología de los NHs depositados, estudiar por DRX, o bien usar en distintas aplicaciones. Este procedimiento se realiza sumergiendo los discos con las membranas en una solución de 10 wt% de yoduro de potasio (KI) y 1,25 wt% de diyodo (I_2) en agua ultrapura, por un tiempo de exposición tal que la capa Au deje de ser perceptible a simple vista. Dado que el yodo es fotosensible, este procedimiento, el cual puede llevar varios días, debe ser realizado en la mayor oscuridad posible.

3.2. Caracterización de las muestras

Mediante las diferentes técnicas de caracterización, explicadas en la sección § 2.4, se espera realizar una buena descripción de las muestras sintetizadas.

Se comienza con observaciones mediante microscopía, para tener seguridad de que los hilos realmente hayan crecido, y para observar y describir su morfología. Para ello se utiliza el SEM perteneciente a LAMARX en la FAMAFA-UNC, el cual permite obtener imágenes de alta resolución.

Luego se realiza análisis cristalográfico, tarea que se llevó a cabo mediante un difractor PANalytical™ X'Pert Pro, con un detector PIXcel 1D, radiación $Cu K_{\alpha}$ ($\lambda = 1,5419\text{\AA}$), un ancho instrumental de $0,02^{\circ}$ y con un portamuestras de SiO_2 . Además, para estudiar las composiciones de los hilos se utilizó la espectroscopía EDS. Los espectros se toman en el SEM, ya que éste tiene incorporado un detector de rayos X para realizar mediciones.

Por último, se realiza un análisis del comportamiento magnético de las muestras. En el Grupo Ciencias de Materiales de la FAMAFA - UNC contamos con un VSM (Lakeshore™

7300) con campo máximo de 2 T, el cual mediante un software adecuado nos permitió realizar las mediciones de ciclos de histéresis (§ 2.1.1) ($M(H)$) y de las FORCs [94] (§ 2.3) para los diferentes arreglos de NHs ordenados en las MAN.

Para medir los ciclos de histéresis mayores se coloca la muestra en el VSM, el cual tiene un goniómetro ubicado en su parte superior que permite girar la muestra y así poder orientar el campo externo a diferentes direcciones de ángulo θ con respecto al eje longitudinal de los hilos. Se realizan un ciclos de 20 minutos para cada muestra para diez valores de ángulo θ diferente, registrando, por lo tanto, diez ciclos mayores de histéresis por muestra.

Luego, con el objetivo de aplicar el modelo de Preisach para evaluar distintas propiedades magnéticas de las muestras, es necesario medir la congruencia y RPM, así como conocer la distribución FORCs (§ 2.3) midiendo n curvas de inversión $M(\alpha, \beta)$; cada una con α constante, en función de β .

Por último, como parte de la preparación de las muestras, luego de realizar las caracterizaciones estructurales y magnéticas, los NHs crecidos en la membrana fabricada mediante anodizado doble, fueron sometidos a un tratamiento térmico. Dicho proceso se realizó en horno de atmósfera controlada de Ar, con una rampa +10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 500 °C durante 3 horas, y una rampa de -10 °C/min hasta volver a temperatura ambiente [11, 53].

Resultados y Discusión

A lo largo de esta sección presentamos los resultados obtenidos sobre la morfología, estructura y propiedades magnéticas de los NH estudiados, junto con un análisis de los mismos. Tanto las MAN como los NHs fueron fabricados mediante métodos descritos en el [Cap. 3](#), donde los parámetros utilizados para ambos procedimientos son detallados al final de dicho capítulo.

Desde esta sección en adelante, las muestras son denominadas según la técnica de anodizado utilizada en la fabricación de la MAN (anodizado doble (AD) o fuerte (HA)), y según si tuvo o no tratamiento térmico (TT). Así, m-AD corresponde a la muestra con los NHs crecidos en la membrana fabricada mediante AD, m-TT es la muestra m-AD luego del tratamiento térmico y m-HA es el arreglo de NHs depositado en la MAN creada por HA.

La interpretación de resultados se centra en comparar muestras para antes y después del tratamiento térmico, y por otro lado comparando resultados para NHs con diferente diámetro sin tratamiento térmico.

4.1. Membranas de alúmina nanoporosa

En la [Fig. 4.1](#) se muestran imágenes SEM de los tipos de MAN utilizadas, listas para realizar la electrodeposición de los NHs. En la imagen (A) se tiene la membrana sintetizada mediante la técnica de anodizado doble (AD) [107] donde se observa una distribución ordenada de los poros, mientras que la imagen (B) presenta un tamaño de poro mayor debido al anodizado fuerte (HA) [119] y poros desordenados. Esta última característica en la membrana fabricada por HA se debe a la técnica de anodizado utilizada, ya que como ilustra la [Fig. 3.1](#), el segundo anodizado genera un mejor ordenamiento de los poros, y este paso no se lleva a cabo en la fabricación de la membrana HA. Obtener muestras de calidad para arreglos de NHs depende en gran parte de la MAN utilizada para la electrodeposición. Una forma de conocer la calidad de la MAN es a través del cálculo de la porosidad (P), donde un valor de P cercano al 10 % establece la obtención de una estructura hexagonal casi perfectamente organizada [120]. Los valores de porosidad obtenidos para cada membrana fueron de 23 % para la MAN-AD y 29 % para la MAN-HA, que son mayores al 10 % óptimo, cuestión que puede atribuirse al tratamiento con ácido fosfórico a la hora de remover la capa barrera (Ver [Fig. 3.5](#)). Este comportamiento está bien estudiado en la referencia [121].

Los valores de P fueron obtenidos de dos maneras diferentes. Para la MAN-AD el valor fue calculado mediante la Ec. (3.1) ya que presenta un estructura de poros bastante hexagonal, a pesar de observarse algunos sitios defectuosos, con cinco poros vecinos en vez de seis. Para la MAN-HA la porosidad fue obtenida haciendo el cociente entre el área total abarcada por los poros y el área total de la membrana, ya que la Ec. (3.1) no representa un valor exacto de P debido a su prácticamente aleatoria distribución de poros.

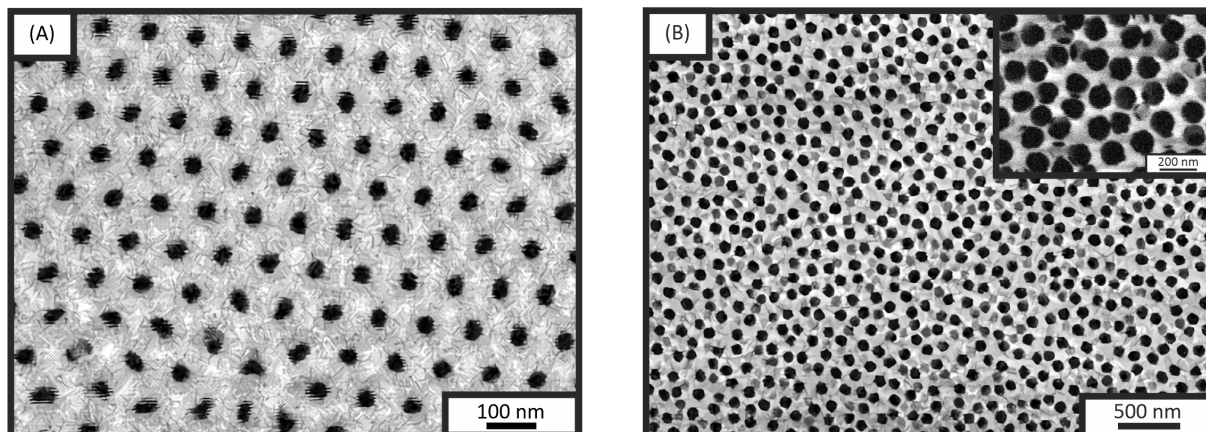


Figura 4.1: Vistas superiores de las MAN tomadas mediante microscopía SEM. Ambas fueron preparadas en el laboratorio con porosidades de 23 % (A) y 29 % (B).

A pesar de los relativamente elevados valores de P para ambas membranas, la MAN-AD presenta un porosidad menor que la fabricada con HA.

El diámetro de poro D , y la distancia centro-centro entre ellos d_{cc} , son los otros dos parámetros necesarios para tener una caracterización completa de la membrana. El cálculo de estos valores los realizamos mediante el uso del software para tratamiento de imágenes, ImageJ[®]. Los valores de los parámetros D y d_{cc} los calculamos haciendo estadística: midiendo aproximadamente una 100 longitudes para cada parámetro y cada membrana. Los valores finales fueron $D = 55(5)$ nm y $d_{cc} = 110(5)$ nm para la MAN-AD, y $D = 140(5)$ nm y $d_{cc} = 101(20)$ nm para la MAN-HA.

4.2. Morfología y Microestructura de los nanohilos

Las imágenes obtenidas mediante microscopía SEM permiten observar los hilos dentro de la membrana, o liberados de ella, y así realizar un análisis morfológico de los mismos. Por otra parte, los difractogramas de DRX permiten analizar la microestructura de los NHs, más específicamente su estructura cristalográfica.

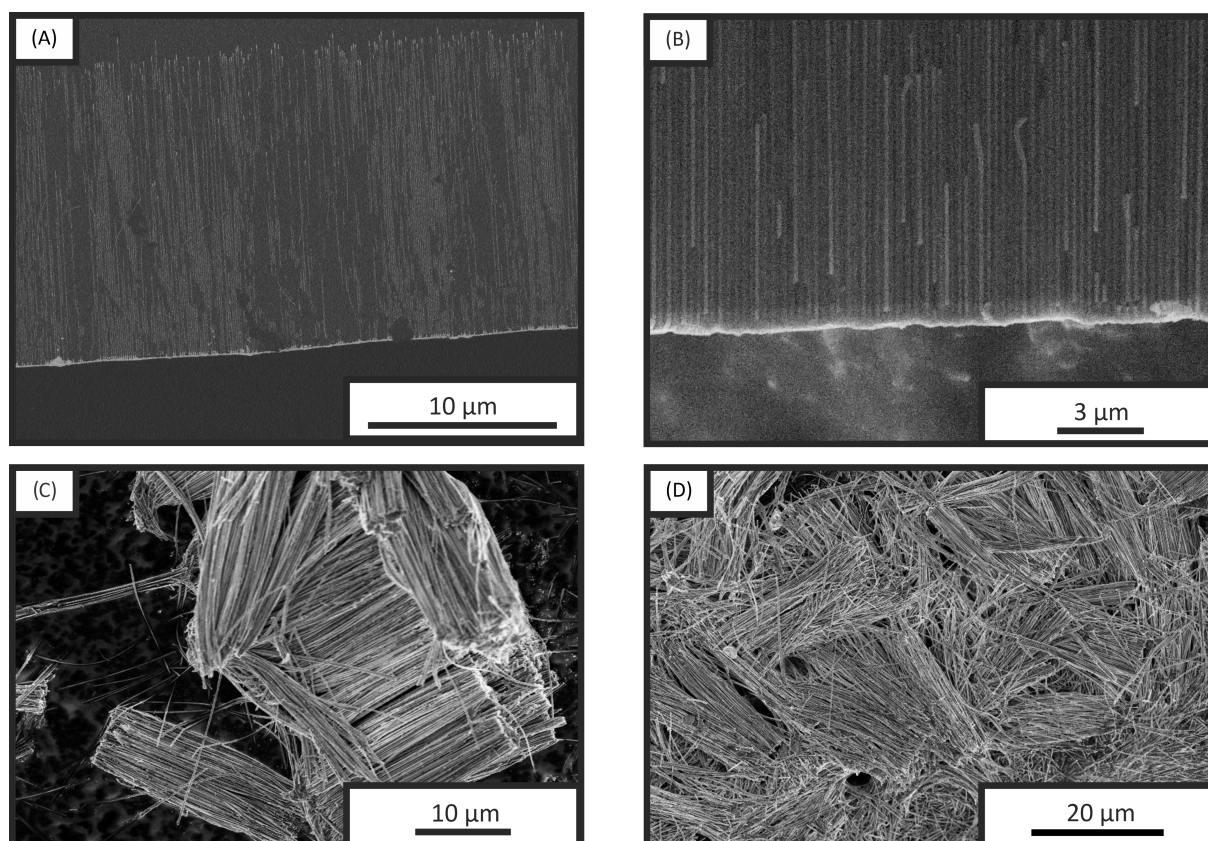


Figura 4.2: Imágenes de microscopía SEM de los NHs de Co-Pt contenidos en la MAN para las muestras (A) m-AD y (B) m-HA. Además (C) y (D) muestran los NHs m-AD y m-HA sueltos, es decir, luego de disolver la MAN.

Las imágenes SEM que se muestran en la Fig. 4.2 nos dan la certeza de que los hilos efectivamente se han formado dentro de la MAN. Mediante el uso del programa ImageJ[®], determinamos la longitud L de los NHs que se observan en la Fig. 4.2(A) - (B); dado que los NHs ocupan por completo cada poro de la MAN, su diámetro d es el mismo que el diámetro de poro de la membrana, es decir, $D = d$. Estas dos dimensiones características de la morfología de los NHs se ven ilustradas en la Fig. 4.3. A su vez, en la Fig. 4.2 observamos cierta dispersión en el largo de los hilos.

Si bien a lo largo de este trabajo realizamos las diferentes caracterizaciones de los NHs dentro de la MAN, la Fig. 4.2 (C)-(D) muestra los NHs crecidos en la MAN-HA liberados de la membrana. En estas fotografías se puede apreciar la geometría cilíndrica de los NHs y su longitud.

La Tabla 4.1 resume los parámetros que caracterizan a cada muestra, variables asociadas específicamente a la morfología de los hilos y a las membranas, como así también a las condiciones de síntesis utilizadas en cada caso. La relación de aspecto A_r , dada por el cociente entre el largo L y el diámetro d de los NHs es clave para hablar de la dimensionalidad de las nanoestructuras, ya que un valor elevado de esta magnitud permite considerar a los NHs como estructuras prácticamente unidimensionales, lo que los hace elementos de gran importancia en diferentes aplicaciones como las mencionadas en la sección § 1.1.

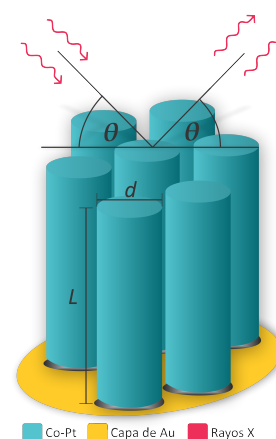


Figura 4.3: Ilustración esquemática de las dimensiones de los NHs ordenados en la MAN y de como se orienta la muestra con respecto a los rayos X incidentes.

Tabla 4.1: Parámetros de síntesis y morfológicos para los arreglos de NHs: Voltaje de electrodeposición V_{ED} , longitud L , diámetro d y relación de aspecto A_r de los NHs, distancia centro a centro de los poros d_{cc} y porosidad P de la MAN. La composición Co at. % = 95(3) y Pt at. % = 5(3) es común a todas las muestras.

Muestra	V_{ED} [V]	L [μm]	d [nm]	A_r	d_{cc} [nm]	P
m-AD m-TT †	-0,80	16(1)	55(5)	290(30)	110(5)	23 %
m-HA	-1,0	26(1)	140(5)	190(30)	100(20)	29 %

† Muestra m-AD después del tratamiento térmico.

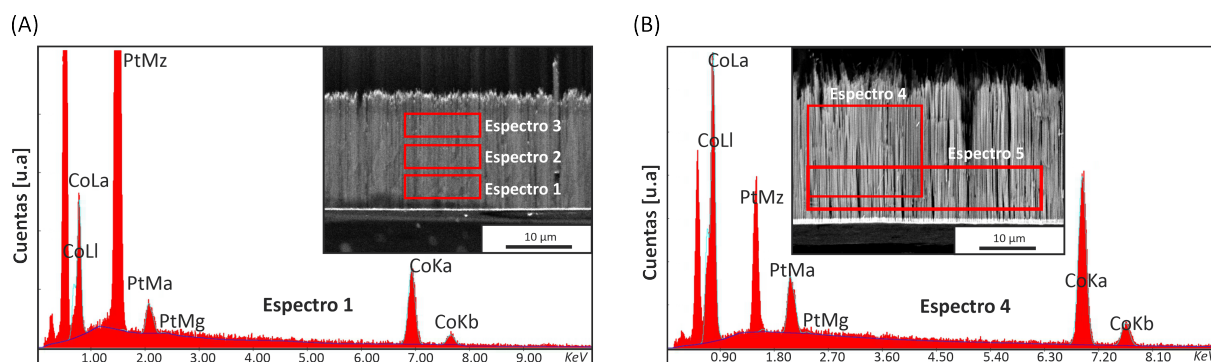


Figura 4.4: Espectro EDS de una zona específica de los NHs para la muestra (A) m-AD y (B) m-HA. Se observan los picos asociados a cada elemento que compone los NHs.

La composición química de ambos arreglos se determinó mediante análisis EDS (ver § 2.4.1) obtenidos en los estudios de SEM. Por simplicidad, en la Fig. 4.4 se muestran solo los espectros EDS para dos zonas específicas de los NHs mostrados en las subfiguras. Además, la Tabla 4.2 resume los porcentajes de elementos presentes en cada una de las muestras, resultando en una composición promedio de $\sim 95\%$ de Co y $\sim 5\%$ Pt. Si bien en la Tabla 4.2 se listan los valores obtenidos en dos o tres espectros para cada muestra, cabe mencionar que se tomaron más de 10 de cada una para obtener el valor promedio.

Tabla 4.2: Porcentaje de Co y Pt en los NHs para cada espectro indicado en la Fig. 4.4.

Muestra	Espectro	At % Co	At % Pt
m-AD	1	94,44	5,56
	2	93,65	6,63
	3	91,73	8,27
m-HA	4	95,27	4,73
	5	95,98	4,02

La estructura cristalina de los NHs fue estudiada por DRX. La Fig. 4.5 muestra los difractogramas obtenidos para cada muestra, donde se los presenta de manera tal que permite comparar entre hilos de mayor y menor diámetro sin tratamiento térmico, e hilos de igual

diámetro antes y después del tratamiento térmico. Para obtener estos datos se hace incidir el haz sobre las puntas expuestas de los NHs en la MAN (donde se encontraba la capa de Au), tal como se ilustra en la Fig. 4.3. De esta manera, la información que se obtiene de los difractogramas corresponde a la dirección de crecimiento de los NHs.

La diferencia en la calidad de los difractogramas se debe a que el correspondiente a la muestra m-HA, Fig. 4.5(A), se tomó en nuestro laboratorio con mayor cantidad de muestra y más tiempo de medición por paso, permitiendo obtener mayor estadística en el espectro. Mientras que los correspondientes a las muestras m-AD y m-TT Fig. 4.5(B), se tomaron con poca cantidad de muestra [53], por lo que la señal amorfa de la alúmina es levemente más relevante frente a la intensidad de los picos.

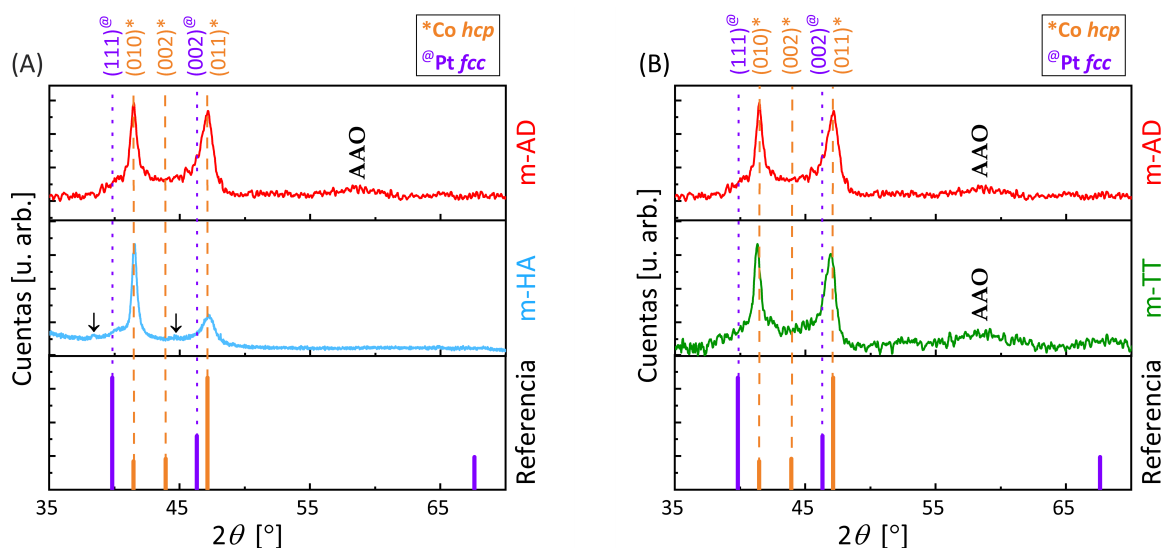


Figura 4.5: Difractogramas de las tres muestras de NHs bajo estudio. Las líneas punteadas corresponden a las reflexiones de la estructura *fcc* del Pt, mientras que las líneas discontinuas a la fase *hcp* para el Co. Los gráficos de ambas columnas representan comparaciones entre las muestras correspondientes. Los gráficos de la última fila son los valores de referencia (PDF #96-901-1617) para Co y (PDF #96-901-2958) para Pt. Los picos indexados con la flecha negra hacia abajo en el difractograma de m-HA corresponden a restos del “sputtering” de Au realizado en esta muestra.

La información cristalográfica de las tres muestras se presenta en la Tabla 4.3. Según la Ec. (2.26) se obtuvieron las distancias interplanares d_{hkl} en la estructura de cada muestra, utilizando los valores angulares correspondientes de cada pico. Por otro lado, mediante la Ec. (2.30) obtuvimos el tamaño de cristalito d_{Sch} , manteniéndose constante para la muestra m-AD, antes y después del tratamiento térmico y presentando un valor mayor para los NHs con mayor diámetro correspondiente a la m-HA; podemos concluir que todas las muestras tienen una estructura policristalina. Por último, una vez identificada la fase cristalina de cada muestra, utilizamos la Ec. (2.28) para determinar los parámetros de red correspondientes a y c para cada arreglo de NHs.

Si bien el tratamiento térmico se realizó con el propósito de promover la formación de la fase ordenada, se observa que tanto la muestra m-AD como m-TT presentan parámetros estructurales casi idénticos. Tampoco se observa un crecimiento de grano luego del tratamiento térmico.

Según los valores de referencia, Co-hcp (PDF #96-901-1617) y Pt-fcc (PDF #96-901-2958) observados en la última fila de ambos paneles en la Fig. 4.5, las tres muestras cristalizan en la fase *hcp*, con una fuerte textura cristalográfica en las direcciones (010) y (011) para la muestras m-AD y m-TT, no así para la muestra m-HA la cual presenta una textura predominante en la dirección (010). En ambos casos, tal como se observa en la Fig. 4.5, el pico de difracción

Tabla 4.3: Parámetros cristalinos para las diferentes muestras. Los índices de Miller (010) y (011) son comunes en todas las muestras para el primer y segundo pico respectivamente.

Muestra	Posición 2θ [°]	$I/I_{\text{máx}}$ %	d_{hkl} [Å]	a [Å]	c [Å]	d_{Sch} [nm]	Textura %	Fase
m-AD	41,47	100	2,18	2,48	4,13	10	1,6	<i>hcp</i>
	47,14	91	1,93				0,4	
m-TT	41,32	100	2,19	2,48	4,14	10	1,6	<i>hcp</i>
	46,93	91	1,94				0,4	
m-HA	41,54	100	2,17	2,51	4,13	18	1,8	<i>hcp</i>
	47,18	37	1,93				0,2	
Co puro ⊖	41,218	25,5	-	2,527	4,119	-	-	<i>hcp</i>
	49,979	100	-				-	
Pt puro ⊕	-	0	-	3,916	$c = a$	-	-	<i>fcc</i>

Referencias ⊖ #96-901-1617 ; ⊕ #96-901-2958

correspondiente al plano de reflexión (002) de la estructura *hcp* del Co está ausente, lo que indica que no hay cristales con su eje c orientado a lo largo del eje de los NHs. Esta situación se ve ilustrada en la Fig. 4.6, donde puede verse que se presenta una anisotropía cristalina en la dirección perpendicular al eje de los hilos. Los valores para las texturas de cada muestra resumidos en la Tabla 4.3 se obtuvieron de acuerdo con la Ec. (2.29).

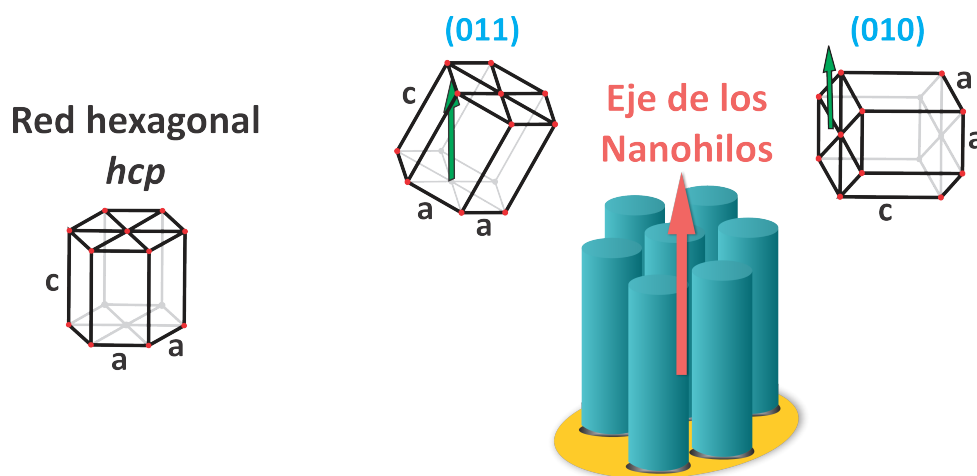


Figura 4.6: Ilustración de una celda unitaria de la red hexagonal compacta (*hcp*, hexagonal close packed), y direcciones cristalográficas encontradas en los cristales de los arreglos de NHs. Figura adaptada de [53].

4.3. Propiedades Magnéticas

Estudiamos las propiedades magnéticas de todas las muestras cuando éstas son sometidas a un campo magnético externo \mathbf{H} a temperatura ambiente ($T \simeq 300\text{K}$). Para ello utilizamos un magnetómetro de muestra vibrante como el descrito en la sección § 2.4.3, con campo aplicado máximo de 2T, suficiente para alcanzar la saturación magnética en todos los casos.

Abordaremos el estudio de estas propiedades principalmente a través de dos diferentes enfoques, analizando los ciclos de histéresis (ver § 2.1.1) y las distribuciones FORC (ver § 2.3); para obtener una visión global de las características magnéticas de una muestra, combinaremos ambos métodos. Además, utilizaremos recursos experimentales y de programación a los que se les agregarán diferentes complementos teóricos.

4.3.1. Ciclos de Histéresis

Las mediciones de magnetización en función de campo externo aplicado fueron realizadas con los NHs dentro de las MAN. Observamos que en todos los casos, los ciclos obtenidos presentaron una componente diamagnética, que atribuimos a la alúmina. Si bien el ferromagnetismo de los NHs debería opacar esta componente diamagnética de mucho menor magnitud, la masa de los NHs, relativa a la masa de la membrana, es mucho menor y por lo tanto los efectos diamagnéticos se vuelven relevantes. Podemos entender esto planteando ambas contribuciones a la magnetización total como:

$$M(H) = M_f(H) + M_d(H), \quad (4.1)$$

siendo M_f y M_d las contribuciones ferromagnética y diamagnética respectivamente. Sabiendo que para un material diamagnético existe una relación lineal entre el campo aplicado y la magnetización [69] ($M_d = \eta H$ con η llamada susceptibilidad) y usando la expresión para un material ferromagnético de la referencia [122], se tiene:

$$M(H) = \left(\frac{2M_s}{\pi} \right) \arctan \left[\left(\frac{H - H_c}{H_c} \right) \tan \left(\frac{\pi M_r}{2M_s} \right) \right] + \eta H. \quad (4.2)$$

Ajustando los datos con la Ec. (4.2) obtenemos el parámetro η para luego eliminar la señal diamagnética y así obtener el ciclo de histéresis limpio correspondiente únicamente a los NHs.

Es importante destacar que debido a la baja sensibilidad del equipo de medición, las mediciones presentaban algo de ruido, y por lo tanto fue necesario realizar un suavizado de los datos mediante el método Savitzky–Golay [123].

Por otra parte, sabemos que la magnetización M es una cantidad extensiva y por lo que debería ser necesario conocer la masa o el volumen de los NHs; obtener algunas de estas cantidades no es tarea sencilla dado que las muestras son nanométricas y hay mucha incerteza para su determinación, es por esto que los ciclos estudiados son normalizados al valor de saturación.

Así, luego de quitar la señal diamagnética, centrar las curvas –tanto en las abscisas como en las ordenadas– y suavizar los datos, se obtienen las curvas mostradas en la Fig. 4.7.

Medimos varios ciclos de histéresis para diferentes ángulos θ entre el eje de los hilos y el campo externo aplicado. En particular, destacamos las configuraciones PA (campo aplicado paralelo al eje de los hilos, $\varphi = 0$) y PE (campo aplicado perpendicular al eje de los hilos, $\varphi = 90$). Mediante los ciclos de histéresis pudimos obtener los valores de coercitividad $\mu_0 H_c$ y remanencia reducida m_r para cada una de las muestras (ver la Tabla 4.5, § 4.3.2).

Al analizar los ciclos de histéresis, destacamos leves diferencias entre los ciclos PA y PE. Observamos una leve anisotropía magnética fuera del plano ($\varphi = 0$) para la muestra m-AD, ya que el valor de m_r es levemente mayor para la configuración PA, no así la coercitividad, la cual se mantiene prácticamente constante. Para las muestras m-TT y m-HA se presenta una magnetización isotrópica, con valores de m_r y H_c indistinguibles para ambas configuraciones. Para la muestra m-AD, los valores de coercitividad se incrementan luego del tratamiento térmico. Lo contrario sucede si comparamos con la muestra m-HA, donde vemos valores de H_c levemente menores, no así en m_r , donde los valores disminuyen considerablemente. Por lo

tanto, el tratamiento térmico y el diámetro de los NHs presentan notables implicancias en las propiedades magnéticas. La [Tabla 4.5, § 4.3.2](#), resume este análisis.

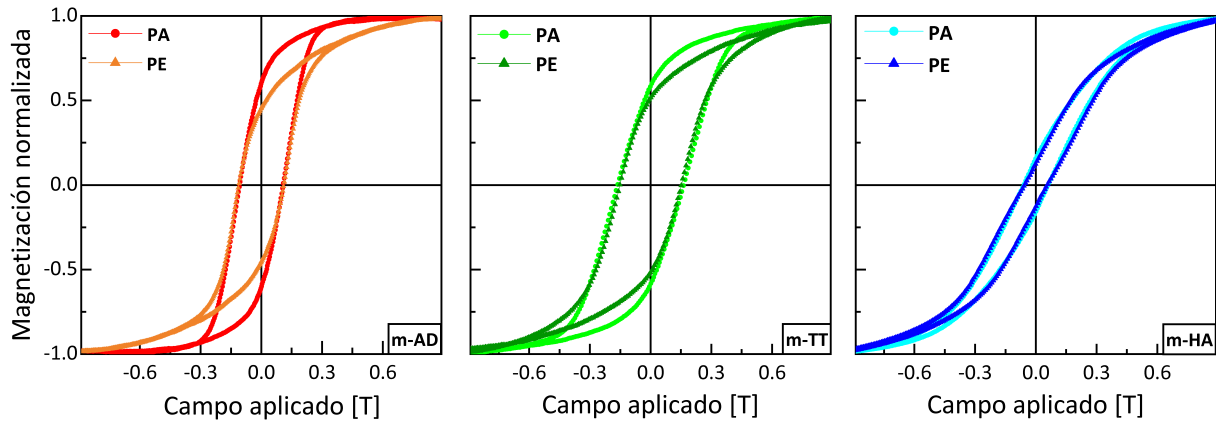


Figura 4.7: Ciclos de histéresis medidos a temperatura ambiente para cada una de las muestras, en configuración PA(círculos) y PE (triángulos). Todas las escalas son comunes: campo aplicado en el eje de las abscisas y la magnetización normalizada para las ordenadas.

Un factor importante en este análisis es la relación de aspecto de los NHs, A_r : de la [Tabla 4.1](#) vemos que esta cantidad es mayor en la muestra m-AD que en la m-HA. A medida que A_r disminuye, la anisotropía de forma disminuye. Este efecto es esperable ya que a medida que A_r se aproxima a la unidad, las direcciones entre el campo aplicado y cualquier eje de los NHs son equivalentes, quedando presente sólo interacciones dipolares y magnetocristalinas.

En los tres ciclos se observa una marcada inclinación, por lo que las interacciones magnetostáticas son de carácter desmagnetizante.

La figura [Fig. 4.8](#) muestra la susceptibilidad diferencial χ (Ec. (2.3)) en función del campo aplicado en las tres muestras, en configuración PA y PE.

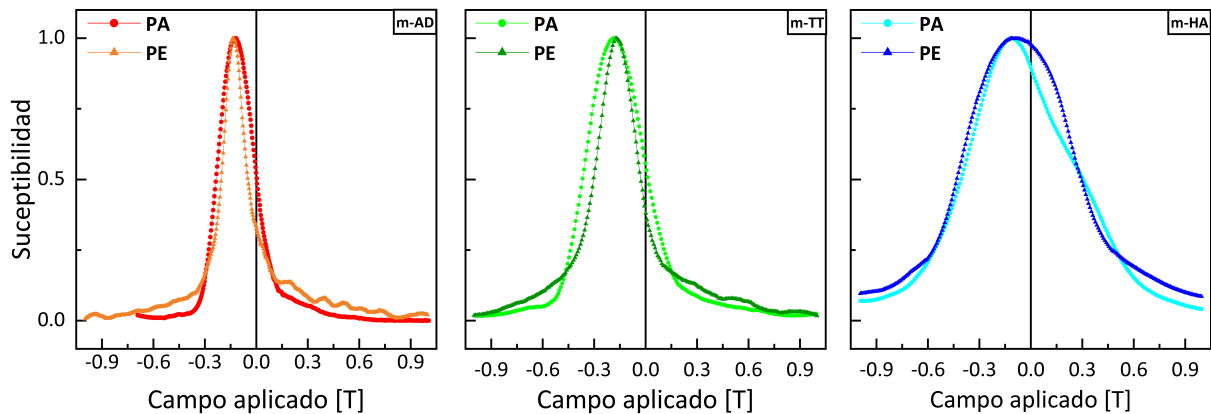


Figura 4.8: Susceptibilidades diferenciales obtenidas de los ciclos mostrados en la [Fig. 4.7](#) correspondientes a cada muestra estudiada.

El pico máximo de cada curva correspondiente a la pendiente máxima de los ciclos mayores, se denomina H_{inv} , y corresponde al valor de campo promedio necesario para comenzar el proceso de reversión de la magnetización. Este campo no necesariamente coincide con el campo coercitivo H_c . En el caso de existir una distribución de campos de inversión, su perfil coincide con el de la susceptibilidad diferencial χ . La [Tabla 4.5](#) muestra los valores numéricos

obtenidos para H_c y H_{inv} , donde se observa una leve diferencia entre ellos, lo que indica que todas las muestras tienen una distribución de campos de inversión. Una forma de analizar este comportamiento más en detalle es estudiando las distribuciones FORC, las cuales se presentan en la sección siguiente.

Los datos de m_r vs φ se grafican en la Fig. 4.9(A). Este tipo de gráfica nos permite identificar, o corroborar, la dirección del eje de fácil magnetización. Podemos destacar que la muestra m-HA presenta una marcada isotropía con respecto a la dirección en que se aplica el campo. Las muestras m-AD y m-TT, por otro parte, presentan una leve anisotropía en la dirección perpendicular $\varphi = 90$.

Estas dos últimas afirmaciones, corroboran lo que observamos anteriormente sobre ciclos mayores de histéresis.

Las mediciones de $\mu_0 H_c$ vs φ se grafican en la Fig. 4.9(B), las cuales nos permiten obtener información acerca de los mecanismos de inversión de la magnetización dentro del arreglo. Observamos una marcada diferencia entre las tres muestras.

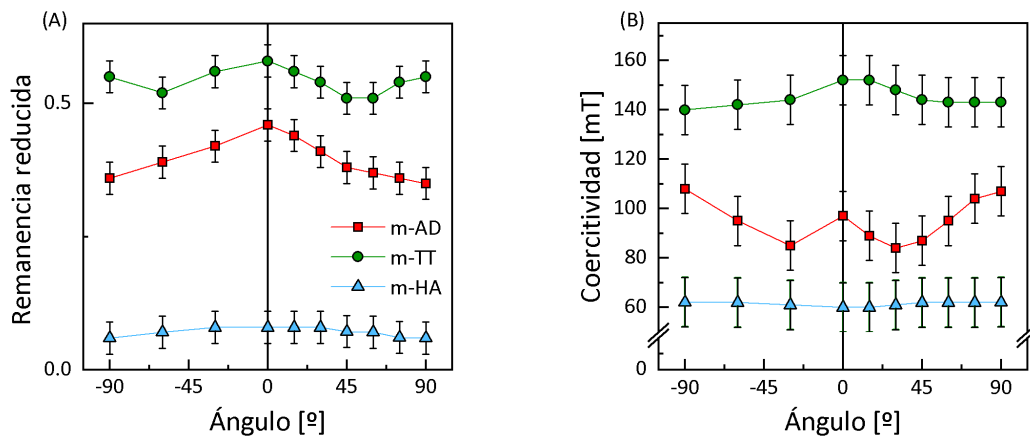


Figura 4.9: Valores de coercitividad (A) y remanencia (B) en función de la dirección θ entre el campo aplicado y el eje de los NHs.

Para la muestra m-HA, los valores de $H_c(\varphi)$ son prácticamente constantes. Este tipo de comportamiento, donde la coercitividad no depende del ángulo en que se aplica el campo, es observado en los materiales magnéticamente isotrópicos [69].

Por otro lado, en las muestras de menor diámetro, los datos de $H_c(\varphi)$ se pudieron ajustar utilizando la Ec. (2.19), indicando que el mecanismo de inversión en ambos casos se origina en la nucleación por *curling* de un dominio inverso y posterior propagación de pared. En la Fig. 4.10 se muestran los ajustes correspondientes para las dos muestras y en la Tabla 4.4 se listan los parámetros obtenidos, donde hemos utilizado la condición $N_{\parallel} + 2N_{\perp} = 1$ asumiendo la geometría de un elipsoide prolado para el núcleo de inversión. Cabe destacar que antes del tratamiento térmico $H_c(\varphi)$ se describe mediante dos conjuntos de parámetros, posiblemente asociados con dos direcciones de fácil magnetización, una paralela al eje de los NWs y otra perpendicular. Luego del tratamiento térmico, la muestra m-TT se endurece y responde a un único conjunto de parámetros.

También se observa que N_{\parallel} y N_{\perp} son siempre similares, lo que está de acuerdo con la leve anisotropía observada en el comportamiento de estas muestras.

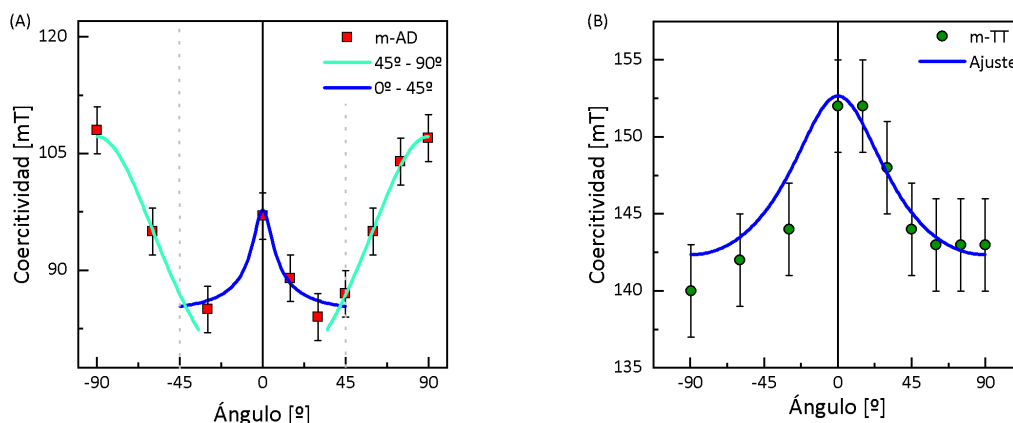


Figura 4.10: Ajustes de $H_c(\varphi)$ mediante la Ec. (2.19) para la muestra m-AD (A) y la muestra m-TT (B).

Tabla 4.4: Parámetros de ajustes para el modo curling descrito por la Ec. (2.19) para las coercitividads con respecto al ángulo entre el eje de los NWs y la dirección de campo aplicado.

Muestra	Intervalo φ [$^\circ$]	K_{eff}^C [kJ/m 3]	N_{\parallel}	N_{\perp}	s	N_{eff}
m-AD	0 – 45	101	0,39	0,30	0,30	-0,05
	45 – 90	247	0,28	0,36	0,10	-0,007
m-TT	0 – 90	132	0,37	0,32	0,26	-0,08

4.3.2. Análisis FORC

Habitualmente utilizamos el ciclo mayor de histéresis para estudiar las propiedades magnéticas de arreglos de NHs. Sin embargo, para comprender el comportamiento magnético de cada NH con una geometría y una composición determinadas, junto con sus interacciones magnéticas en el conjunto, es necesario realizar un análisis más específico. En este sentido, la técnica de las FORCs es un potente método para analizar las interacciones en sistemas magnéticos complejos [124, 125, 126, 127]. Esta técnica ha sido aplicada con éxito en numerosos trabajos, como por ejemplo, en sistemas de NHs [128, 129, 130], nanotubos [131], nanoláminas [84, 132] y *antidots* [133].

Las distribuciones FORC pueden ser especialmente eficaz y poderosa para representar los procesos de inversión de la magnetización. Esto es así particularmente en el caso de sistemas de alta interacción como los arreglos de NHs ferromagnéticos [134], abordando el problema desde la elaboración de un modelo físico propuesto por Béron et al. en 2008 [130], el cual se basa en hipótesis físicamente significativas.

La técnica de mediciones de las FORCs, desde el punto de vista experimental, no introduce un tipo de experimento cualitativamente nuevo. Esto lleva a que cualquier laboratorio donde sea posible medir ciclos mayores de histéresis, se puede ampliar la medición para la técnica FORC, ajustando los parámetros necesarios.

A lo largo de esta sección estudiaremos los diagramas FORC con el fin de obtener información cuantitativa sobre las interacciones en los arreglos de NHs.

Propiedades de Congruencia y RPM

Como mencionamos en la sección § 2.3, antes de realizar las mediciones de las FORCs es necesario corroborar experimentalmente que la muestra bajo estudio cumple con las propiedades de *congruencia* y *RPM*. La Figs. 4.11 y 4.12 muestran las mediciones experimentales para cada muestra, en ambas configuraciones, paralelo al eje del arreglo y perpendicular al él, donde las flechas negras indican la dirección del campo aplicado. Vemos que efectivamente se cumplen ambas hipótesis principales para todos los casos, por lo que tiene validez todo el análisis subsiguiente de las distribuciones FORC.

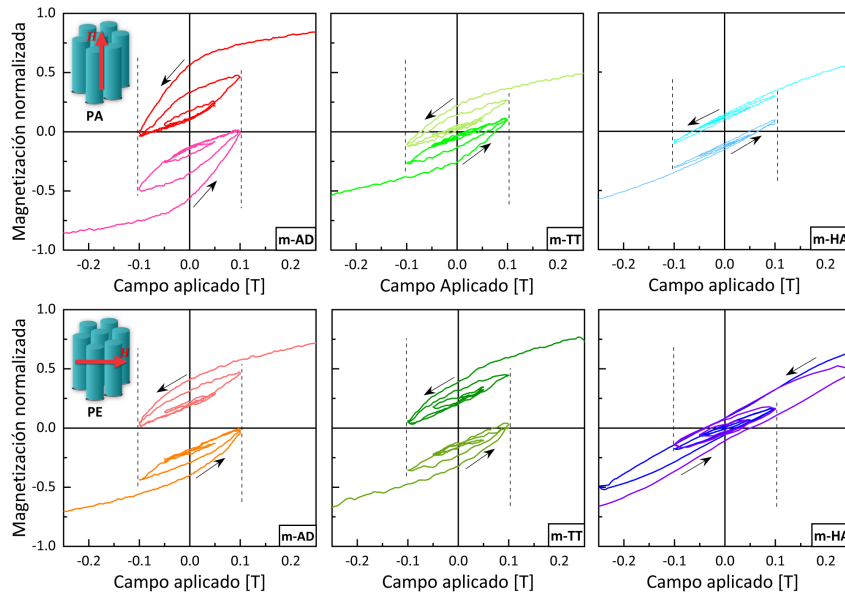


Figura 4.11: Mediciones experimentales de *congruencia* en configuración PA y PE para cada una de las muestras estudiadas. Además, con flechas negras se ilustra el sentido del campo aplicado.

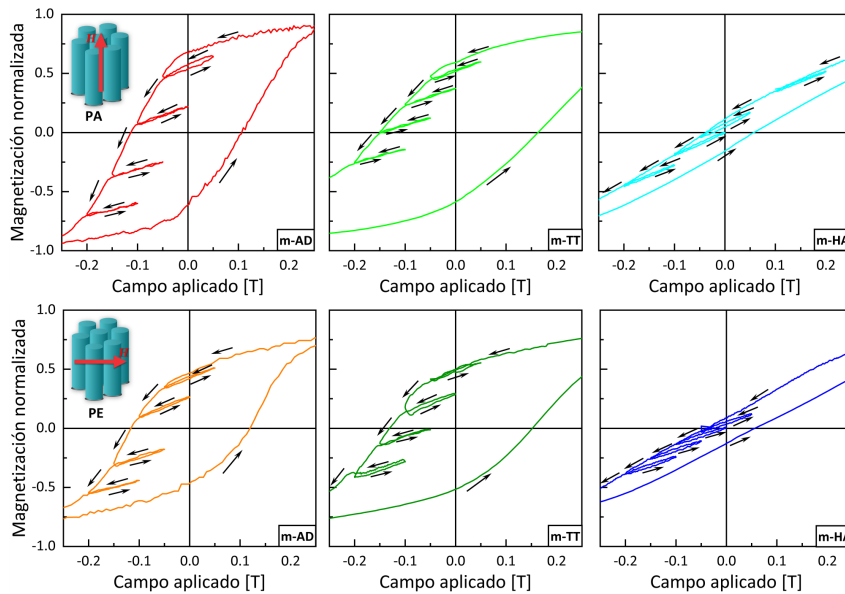


Figura 4.12: Mediciones experimentales de *RPM* en configuración PA y PE para cada una de las muestras estudiadas. Además, con flechas negras se ilustra el sentido del campo aplicado.

Distribuciones FORC

Una vez verificadas las hipótesis de validez anteriores, procedimos a encontrar las distribuciones ρ_{FORC} (ver Ec. (2.25)) de las tres muestras. Para esto, aplicamos el método numérico descrito en el Apéndice A. Detallamos a continuación el algoritmo general.

1. Medimos n curvas de inversión $M(\alpha, \beta)$; cada una con α constante, en función del campo aplicado, descrito por la variable β .
2. Restamos la contribución diamagnética para cada curva (ver Ec. (4.1)).
3. Suavizamos y derivamos mediante Savitzky-Golay (SG) con respecto a β las curvas originales, obteniendo así n derivadas:

$$D_n(\alpha_n, \beta) = \left. \frac{\partial M(\alpha, \beta)}{\partial \beta} \right|_{\alpha_n}. \quad (4.3)$$

4. Realizamos un equiespaciado en los valores de β .
5. Tomamos el conjunto de puntos que resulta de evaluar cada curva D_n ahora equiespaciada por el conjunto de valores β_i y ajustamos con la función spline, resultando así p curvas derivables $C_p(\alpha)$:

$$\begin{aligned} C_1(\alpha) &= \{D_1(\alpha_1, \beta_1); D_2(\alpha_2, \beta_1); \dots; D_n(\alpha_n, \beta_1)\} \\ C_2(\alpha) &= \{D_1(\alpha_1, \beta_2); D_2(\alpha_2, \beta_2); \dots; D_n(\alpha_n, \beta_2)\} \\ &\vdots \\ C_p(\alpha) &= \{D_1(\alpha_1, \beta_p); D_2(\alpha_2, \beta_p); \dots; D_n(\alpha_n, \beta_p)\}. \end{aligned}$$

6. Realizamos un equiespaciado en los valores de α .
7. Tomamos el conjunto de puntos que resulta de evaluar cada curva C_p ahora equiespaciada por el conjunto de valores α_i y ajustamos con la función spline.
8. Derivamos cada $C_p(\alpha)$ con respecto a α mediante SG y valuamos en cada α_i .
9. El resultado es la matriz $[-\rho_{\text{FORC}}]_{n,p}$, la cual es normalizada a la unidad.

Los dos parámetros que caracterizan a las distribuciones FORCs son: el *campo coercitivo promedio*, h_c^{FORC} , representado por el máximo del pico, el cual puede tomarse como una estimación del campo coercitivo medio de los NHs individuales [129, 134, 135]; y la *distribución de campos de interacción*, Δh_u , el cual representa el valor máximo del campo de interacción (en saturación) entre los NHs [136].

En las Figs. 4.13 y 4.14 se observan las curvas de inversión medidas, con su respectiva distribución FORCs en las configuraciones PA y PE para las tres muestras.

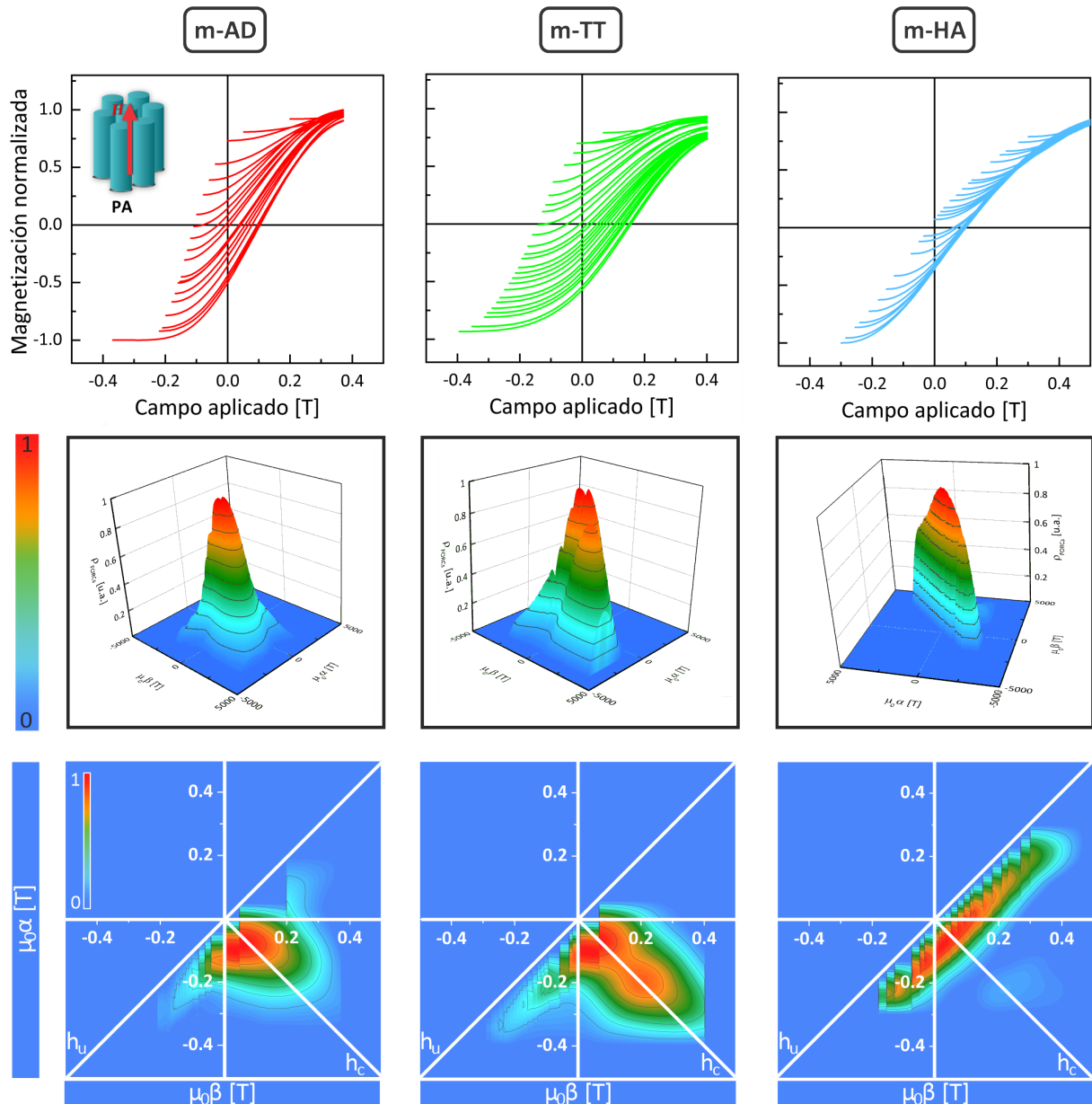


Figura 4.13: Mediciones experimentales de las FORCs (fila superior) para cada muestra en configuración PA. En la segunda fila se observa la distribución FORC correspondiente a cada medición obtenida a partir de las curvas de reversión. En la fila inferior se observa el mapa de contorno correspondiente a cada distribución.

La fila superior de las Figs. 4.13 y 4.14 presentan las mediciones FORC, las cuales, de la misma manera que en los ciclos mayores de histéresis, fueron suavizadas utilizando la función de SG, centradas y normalizadas al valor de saturación. Para las muestras m-AD y m-TT, en configuración PA observamos que las curvas de inversión no alcanzan todas el mismo valor de saturación, y lo mismo sucede con la m-TT en configuración PE. Atribuimos este efecto a los errores en las mediciones debido a la baja sensibilidad del VSM. Sin embargo este efecto no modifica significativamente el diagrama de contorno final, ya que todas las curvas presentan el mismo campo de saturación (ver Fig. 2.13) y la distribución FORC se obtiene derivando (ver Ec. (2.25)), por lo que esas mediciones dan como resultado igual a cero en la distribución.

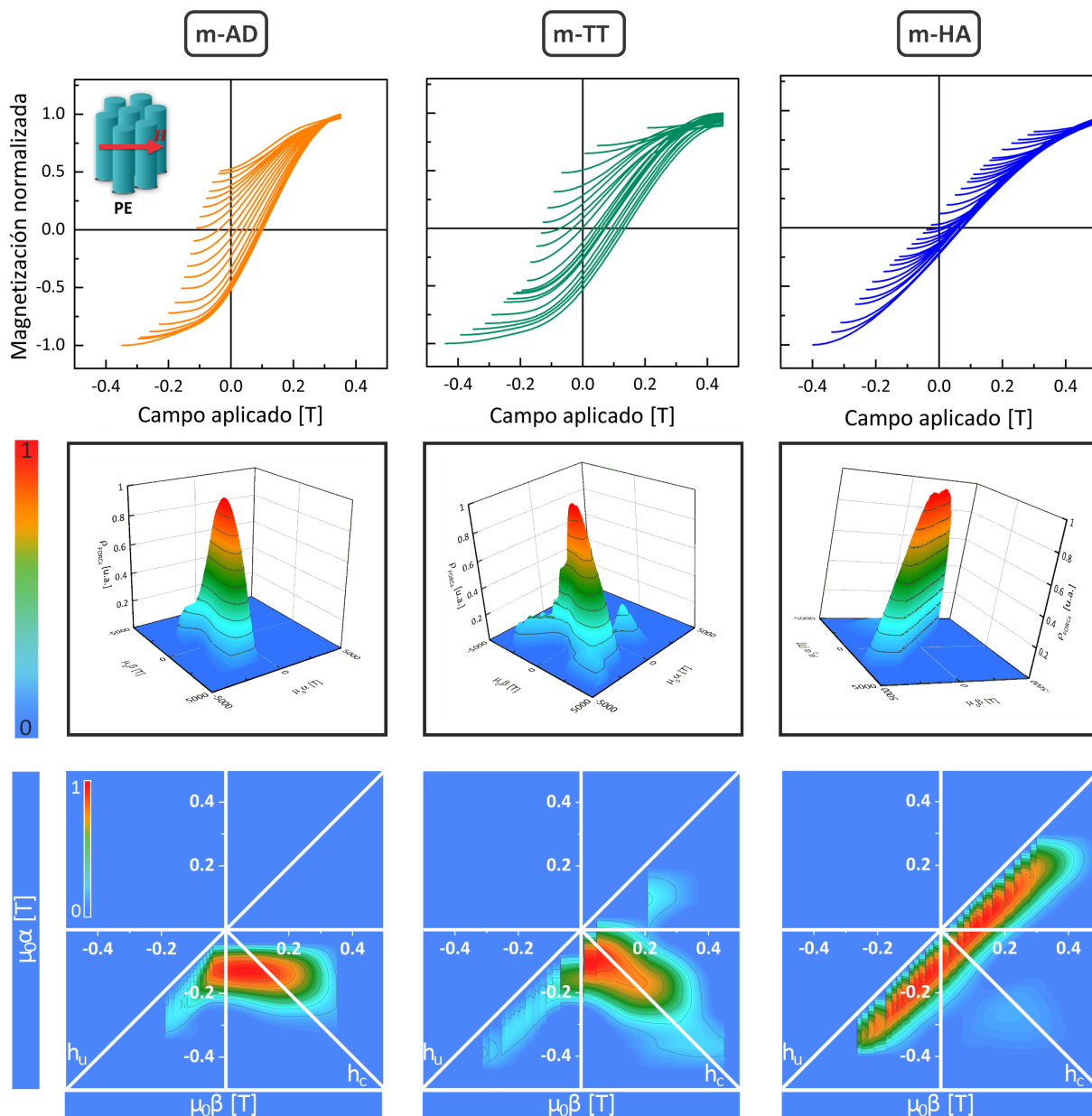


Figura 4.14: Mediciones experimentales de las FORCs (fila superior) para cada muestra en configuración PE. En la segunda fila se observa la distribución FORC correspondiente a cada medición obtenida a partir de las curvas de reversión. En la fila inferior se observa el mapa de contorno correspondiente a cada distribución.

Por otro lado, los diagramas de contorno presentan unos “saltos” que atribuimos a las relativamente pocas FORCs que utilizamos para calcular la ρ_{FORC} . Si bien se midieron gran cantidad de curvas de inversión, seleccionadas con $\Delta\alpha$ entre los 5 mT y 10 mT, descartamos muchas de ellas debido a la gran cantidad de ruido que presentaban (por la baja sensibilidad del equipo para medir muestras con poca señal magnética).

En todas las distribuciones FORC observamos un desplazamiento a lo largo del eje h_c , este tipo de comportamiento está directamente asociado con procesos de magnetización irreversibles [128], es decir, una vez que comienzan a nuclear los espines, la propagación a través del sistema es inevitable.

En la [Tabla 4.5](#) expresamos los valores de h_c^{FORC} y Δh_u para las tres muestras en configuración PA y PE. Determinamos cada una de estas cantidades como se ilustra, a modo de ejemplo,

en la Fig. 4.15(A) para la muestra m-HA en configuración PE. Como puede verse, la sección transversal de la distribución FORC paralela al eje h_u dibuja un perfil como se muestra en la Fig. 4.15(B), luego se toma el ancho entre las dos intersecciones h_u^- y h_u^+ de la pendiente máxima. Luego, la intersección del perfil con el eje h_c da el valor de h_c^{FORC} , representado por punto **O** en la Fig. 4.15(A). Este método se encuentra explicado con más detalle en la referencia [137].

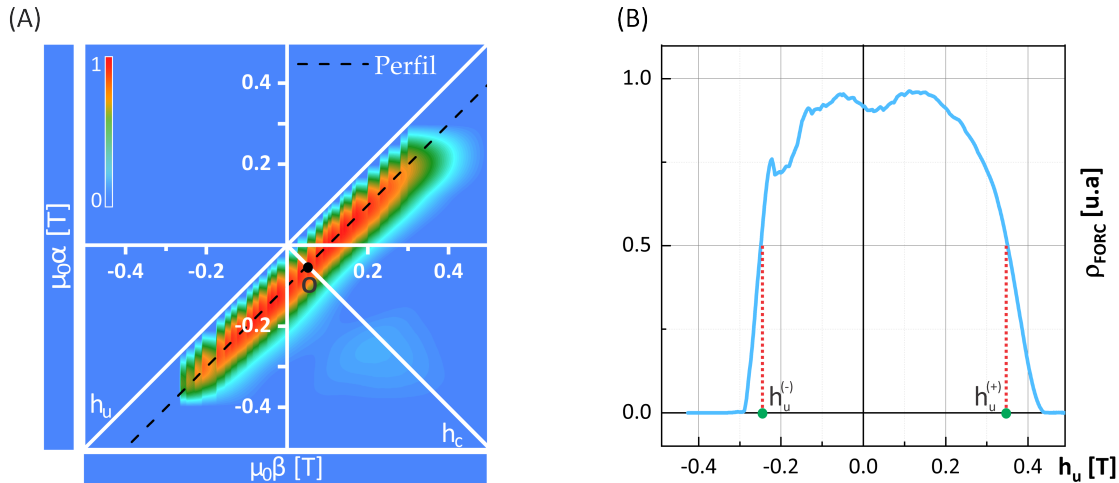


Figura 4.15: (A) Trazado del perfil paralelo al eje de interacción h_u . El punto **O** indica la coercitividad promedio del arreglo. (B) Sección transversal del perfil trazado en (A), las líneas discontinuas que identifican a la pendiente máxima, dan en la intercepción con el eje h_u el valor para la varianza de interacción.

Para la muestra m-AD y m-TT se observan distribuciones similares en ambas configuraciones (PA y PE). Este tipo de distribución presenta una forma alargada en los dos ejes h_c y h_u , este tipo de distribución es usualmente llamada *wishbone* o bumerán, y es observada en varios sistemas interactuantes [130, 138, 139, 140], con un campo de interacción medio desmagnetizante pero con una distribución de campo coercitivo no despreciable. Si bien la distribución FORC de tipo wishbone se aprecia para ambas muestras, hay cierta preferencia a formar este tipo de perfil luego del tratamiento térmico (ver Figs. 4.13 y 4.14). A la vez que existe un marcado desplazamiento del pico h_c^{FORC} hacia un valor mayor para la configuración PA y un valor menor para la PE.

Jafari et. al. [140] observaron que el tipo de distribución wishbone aparece en muestras que presentan dos fases magnéticas (fase dura y blanda). Ni la muestra m-AD y ni la m-TT dan indicios de tal característica en el análisis de los ciclos de histéresis, y por lo tanto tampoco en la susceptibilidad en la que se observa un único pico. Los resultado de DRX tampoco dan cuenta de dos fases cristalinas

Por otro lado, Pike et. al. [138] desarrollaron un análisis teórico y experimental sobre el comportamiento wishbone de distribuciones FORC para una nanolámina de Ni, concluyendo que este modelo consiste en histerones simétricos con coercitvidades bien distribuidas y una interacción de campo medio antiparalela (contraria a la magnetización).

Por lo tanto, quedan todavía en estudio estas muestras, ya que para identificar dos posibles fases magnéticas es necesario caracterizarlas con otra técnica, como por ejemplo: un estudio de difracción de cada hilo por microscopía TEM para poder realizar un estudio por selección de área (SAD), o aplicar el modelo móvil de Preisach [131].

Tabla 4.5: Parámetros magnéticos para cada muestra y a su vez para cada configuración de campo aplicado. Los valores fueron obtenidos de los diferentes gráficos que acompañan la caracterización magnética de las muestras. La incerteza de 10 mT es común a todos los valores de campo, mientras que para la remanencia reducida es de 0,03.

Muestra	Dirección de campo aplicado	m_r [mT]	$\mu_0 H_c$ [mT]	$\mu_0 H_{inv}$ [mT]	$\mu_0 h_c^{FORC}$ [mT]	$\mu_0 \Delta h_u$ [mT]
m-AD	PA	0,60	100	120	90	180
	PE	0,45	110	130	140	120
m-TT	PA	0,59	150	180	280	200
	PE	0,52	140	170	100	150
m-HA	PA	0,16	60	110	80	490
	PE	0,13	60	110	70	600

Por su parte, la muestra m-HA en ambas configuraciones presenta una distribución muy extendida a lo largo del eje h_u . Este tipo de distribución proviene de interacciones desmagnetizantes (espines antiparalelos), es decir, el campo de interacción entre los NHs es opuesto a la magnetización [141]. Esta característica coincide con lo que vemos tanto en el ciclo mayor como en el comportamiento de H_c en función del ángulo. Además, observamos un mayor valor de Δh_u cuando el campo externo es aplicado en el plano del arreglo, por lo tanto se requiere una menor energía para orientar la magnetización en el eje de los NHs, punto que no se pone de manifiesto en los ciclos mayores. También observamos una leve dispersión a lo largo de h_c para ambas configuraciones, con $h_c^{FORC} \approx H_c$ (ver [Tabla 4.5](#)).

Además, a pesar de que esta muestra presenta magnetización isotrópica, las distribuciones FORC son notablemente distintas con respecto a la extensión a lo largo del eje h_u , mayor valor de $\mu_0 \Delta h_u$ para el campo aplicado en el plano del arreglo que fuera de él. La interpretación de este comportamiento queda también para estudios futuros, ya que en términos de lo analizado hasta aquí mediante las diferentes técnicas, no encontramos un justificativo a esta característica.

Destacamos además, que mientras mayor es el diámetro de los NHs, mayor es la extensión de la distribución FORC a lo largo del eje h_u . Atribuimos este efecto al aumento de las interacciones magnetostáticas entre los NHs a medida que aumenta su diámetro y la distancia entre ellos disminuye, debido al alto valor de porosidad de la membrana donde se encuentra este arreglo (29%). Este resultado concuerda con lo obtenido por diferentes estudios relacionados a la variación de una distribución FORC con respecto al diámetro de los NHs [131, 129, 135].

En síntesis, observamos que las distribuciones FORC para hilos de menor diámetro son similares entre sí en ambas configuraciones. La forma de bumerán de la distribución FORC en la muestra m-AD se ve intensificada luego del tratamiento térmico, en la muestra m-TT. Hasta el momento no hemos podido explicar este resultado sin tener en cuenta la existencia de dos contribuciones magnéticas. Necesitamos más estudios para explicar este fenómeno. Con respecto a la muestra m-HA observamos distribuciones FORC características de interacciones desmagnetizantes tanto en configuración PA como PE, siendo de menor extensión en el caso PA.

4.3.3. Análisis de anisotropías

La **Tabla 4.6** muestra distintos parámetros magnéticos obtenidos, en algunos casos, por medio de valores experimentales. La K_{dip} fue calculada mediante la **Ec. (2.15)** con los datos de porosidad dados en la **Tabla 4.1**; esta anisotropía presenta valores negativos para todas las muestras, es decir, promueve el plano del arreglo como el de fácil magnetización. Por otro lado, los valores de K_{eff} se obtuvieron mediante el *método de las áreas* (descrito en la sección § 2.2.3). El valor K_{fo} es común a las tres muestras, ya que lo obtuvimos mediante la **Ec. (2.13)** estableciendo $\mu_0 M_S$ como el valor de la **Tabla 2.1** para $\text{Co}_{95}\text{Pt}_5$, dando como resultado $K_{\text{fo}} = 575 \text{ kJ/m}^3$; esta anisotropía favorece la magnetización en la dirección del eje de los NHs. Mediante la ecuación **Ec. (2.16)** obtuvimos el valor para la anisotropía magnetocristalina, considerando $K_{\text{eff}} = K_{\text{eff}}$.

Observamos que la K_{mc} y la K_{fo} son comparables en magnitud, por lo tanto compiten entre sí para dar el eje de fácil magnetización: K_{mc} fuera del plano del arreglo (eje c cristalográfico preferentemente perpendicular al eje de los hilos, según lo determinado por DRX), y K_{fo} en dirección paralela al eje de los NHs. De esta manera, la anisotropía que domina es la de mayor magnitud [69].

Tabla 4.6: Valores para las diferentes constantes de anisotropías. Además se listan algunas cantidades magnéticas representativas de cada muestra.

Muestra	K_{dip} [kJ/m ³]	K_{eff} [kJ/m ³]	K_{mc} [kJ/m ³]	δ [nm]	d_{Sch} [nm]	γ [J/m ²] $\times 10^{-3}$	$\mu_0 H_{K,\text{Eff}}$ [mT]
m-AD	-1060	312	-797	6	10	470	180
m-TT	-1060	341	-826	6	10	480	190
m-HA	-1337	29	-514	7	18	380	20

La constante $K_{\text{fo}} = 575 \text{ kJ/m}^3$ es común para todas las muestras.

La constante negativa K_{mc} en la **Tabla 4.6** indica un eje magnético fácil fuera del eje de los NHs como determinamos a partir de los resultados de DRX, donde el eje c de los cristallitos nunca es paralelo al de los NHs (**Fig. 4.6**).

Por otro lado, se obtiene un alto valor de K_{dip} para m-HA por sobre las demás anisotropías, ya que en este caso predominan las interacciones dipolares, lo cual coincide con la distribución FORC obtenida para esta muestra. Esto se explica teniendo en cuenta que este arreglo presenta NHs de gran diámetro y longitud, y la membrana posee una elevada porosidad. El mismo análisis es válido para las muestras m-AD y m-TT, ya que si bien los NHs son de menor diámetro, la porosidad de la membrana también es elevada.

Podemos mencionar además, que para las muestras m-AD y m-TT no existe un eje magnético de preferencia ya que la textura cristalográfica podría ser responsable de que la anisotropía magnetocristalina apunte en promedio en una dirección intermedia entre el plano del arreglo y el eje de los NHs, de manera que las contribuciones al plano del arreglo y a su eje perpendicular podrían estar equilibradas. En este caso es la K_{fo} la que predomina y la que fija el eje de fácil magnetización.

Usando los valores obtenidos para la K_{mc} (ver **Tabla 4.6**), obtenemos el ancho de pared de dominio $\delta \approx 7 \text{ nm}$ para todas las muestras. Esto indica que pueden existir paredes de dominio en un NH, por lo que el mecanismo de inversión de la magnetización más probable es nucleación de un dominio y propagación de pared. A su vez, observamos que el tamaño

de grano aproximado es $d_{\text{Sch}} = 10$ nm para las muestras m-AD y m-TT, y $d_{\text{Sch}} = 18$ nm para el arreglo m-HA, por lo tanto los granos son monodominio que se invierten para un campo aplicado igual al H_{inv} .

Los valores de K_{eff} para m-AD y m-TT resultan del mismo orden de magnitud aunque mayores que $K_{\text{eff}}^{\text{C}}$ (Ver [Tabla 4.4](#)). Esto se debe a que $K_{\text{eff}}^{\text{C}}$ corresponde a una anisotropía efectiva relacionada con el núcleo de inversión y no al arreglo de NWs.

Por último, para completitud, la [Tabla 4.6](#) muestra la energía de la pared de dominio δ y el campo de anisotropía efectivo $H_{\text{K,eff}}$ (ver [Ec. \(2.17\)](#)). Este último parámetro permite corroborar que la contribución magnética de la muestra m-AD se endurece luego del tratamiento térmico (m-TT).

Conclusiones

Se estudiaron NHs de la aleación Co-Pt, con $\sim 95\%$ de Co y $\sim 5\%$ de Pt, dentro de membranas de alúmina nanoporosa fabricadas mediante dos métodos diferentes: anodizado doble (AD) y anodizado fuerte (HA). La primera presentó un arreglo hexagonal de los poros, mientras que la segunda una distribución más desordenada, por lo que aplicar la técnica de anodizado doble resulta más adecuada a la hora de obtener una membrana con poros regularmente distribuidos. Los NHs obtenidos presentan una gran relación de aspecto ($A_r > 100$), con diámetro de 55 nm y largo de 26 μm para los hilos sintetizados en la membrana AD (m-AD), y de 140 nm y 160 μm para los preparados en la membrana HA (m-HA).

Luego de realizar las caracterizaciones estructurales, morfológicas y magnéticas al arreglo m-AD se lo sometió a un tratamiento térmico para poder estudiar cómo cambian sus propiedades estructurales y magnéticas con respecto a la muestra sin tratar (m-AD).

El análisis de la estructura cristalina mediante DRX da evidencia de que las tres muestras tienen una estructura policristalina con fase *hcp* y están compuestas por cristalitas orientados en diferentes direcciones, con diámetro de Scherrer de 10 nm para la muestra m-AD y 18 nm para la m-HA. Este análisis también mostró que la estructura cristalina de la muestra m-AD no presenta cambios apreciables luego del tratamiento térmico (m-TT). En las tres muestras existe preferencia por la textura (010) con cierta proporción de los cristales en direcciones (011) y con notable ausencia de cristalitas orientados con el eje *c* paralelo al eje de los hilos.

A pesar de que las estructuras cristalinas antes y después del TT son las mismas, las propiedades magnéticas presentan diferencias. La muestra m-TT se endurece, presentando mayor coercitividad y mayor campo de saturación. Sin embargo los ciclos mayores para las configuraciones PA y PE de m-TT son bastante similares entre sí. No se observan diferencias significativas a pesar de que se mantiene el eje fuera del plano como el de preferencia para la magnetización.

Las mediciones de H_c en función de θ no proporcionan información en la muestra de mayor diámetro, en la que H_c es independiente de θ . En las otras dos muestras se observa que, como los tamaños calculados del ancho de paredes de dominio indican que los granos dentro de los NHs son monodominio, el mecanismo de inversión de la *M* es mediante nucleación y propagación de pared.

Por otra parte, al estudiar los ciclos mayores de histéresis para la muestra m-HA observamos

una marcada isotropía, es decir, sin eje preferencial para la magnetización, pero con una marcada distribución de campos de inversión.

En la distribución FORC de la muestra m-AD se aprecia la estructura de tipo *wishbone*, y se ve intensificada luego del tratamiento térmico, el cual genera un refinamiento de la estructura magnética. Este tipo de perfiles FORC se observan en muestras con dos fases magnéticas. Sin embargo ni los resultados de DRX, ni los ciclos mayores de histéresis nos permiten concluir que este sea el caso. El hecho de que tengamos distribuciones FORC consistentes con dos fases magnéticas nos puede estar indicando que la composición de los hilos puede no ser uniforme, con zonas más ricas en Pt que otras, o la existencia minoritaria de otra fase cristalina, no detectable por DRX. Proponemos realizar estudios futuros para corroborar esta hipótesis.

En la muestra m-HA observamos un comportamiento isotrópico de la magnetización. Atribuimos esto a que existe una fuerte textura cristalográfica con el eje *c* en el plano del arreglo, compensándose la anisotropía de forma con la magnetocristalina. En esta muestra existe una gran interacción desmagnetizante, hecho comprobado con la distribución FORC obtenida tanto en configuración PA como PE. El mecanismo de inversión en esta muestra se da por propagación de paredes, consistentemente con resultados similares para NHs de gran diámetro y alta porosidad.

Una comparación general entre las tres muestras mediante las distribuciones FORC nos dice que la coercitividad promedio h_c^{FORC} de un NH se ve afectada considerablemente por el tratamiento térmico. Mas aún, crece para las configuraciones PA y disminuye para la configuración PE; y además ésta se reduce de manera abrupta para los hilos de mayor diámetro y menor largo. Lo contrario sucede con la distribución de los campos de interacción Δh_u , el tratamiento térmico prácticamente no los modifica, pero sí aumenta considerablemente en los NHs de mayor diámetro, poniendo en evidencia la gran interacción magnetostática entre ellos.

Por último, un análisis cuantitativo de las anisotropías nos permitió concluir que dada la relativamente alta porosidad de las membranas, la anisotropía dipolar es la que predomina en todas las muestras. Además, en m-AD y m-TT existe una marcada competencia entre la anisotropía magnetocristalina y la de forma por establecer el eje de fácil magnetización.

En síntesis, pudimos fabricar NHs de $\text{Co}_{95}\text{Pt}_5$, y estudiar su estructura cristalina y magnética. Vemos que las técnicas de caracterización utilizadas no son excluyentes entre sí, sino que se complementen efectivamente para dar una caracterización global del sistema. Las distribuciones FORC constituyen una herramienta central para realizar un estudio complementario de la microestructura magnética.

5.1. Trabajo a futuro

Un siguiente paso natural para este trabajo es estudiar el comportamiento *wishbone* de las distribuciones FORC observado en las muestras m-AD y m-TT, para verificar la hipótesis de la existencia de dos fases magnéticas. Para esto proponemos estudiar los NHs en un TEM con posibilidad de difracción de electrones y EDS, de manera de analizar las fases y composiciones a lo largo de los hilos.

Código Numérico

En este apéndice se explica brevemente el código utilizado para el cálculo de las distribuciones FORC obtenidas en la sección § 4.3.2. Este código está escrito en lenguaje Python, en formato *notebook* y se mostrará explícitamente cada celda del código con una descripción general de la acción que se ejecuta en la misma.

Se utilizan las siguientes librerías:

- Pandas
- Numpy
- Scipy:
 - Interpolate
 - Smooth: Savitzky–Golay
- Matplotlib

```
[1]: import pandas as pd
import numpy as np
from scipy import interpolate
from scipy.signal import savgol_filter
import matplotlib.pyplot as plt
```

Se especifican los directorios *X* donde se guardan los archivos correspondientes a cada muestra. También se especifica el nombre de cada uno.

Es importante tener un archivo *.csv* con las susceptibilidades diamagnéticas de cada muestra; estos valores se obtienen ajustando la pendiente medida a altos campos en los ciclos mayores de histéresis. Cada constante debe tener como título el *name* elegido .

```
[2]: path = r'C:\X
name = r'\nombre_de_la muestra
graph_name = r'\nombre_de_la muestra'
const_diamag = r'Constanes_Diamagneticas'
```

Se cargan los archivos de datos con las siguientes especificaciones:

- El archivo es formato .csv.
- La primera fila del archivo son los valores α utilizados, ordenados de menor a mayor.
- Si las mediciones FORCs se hicieron en continuo, es decir los datos de todas las curvas medidas grabados en un único archivo ascii, deben ser separadas manualmente. Identificando el par (H, M) de cada FORC, y ubicándolas en filas sucesivas con su título a elección.

```
[3]: df_forcs = pd.read_csv(name[1:]+'_FORCs_FILTER.csv')
df_forcs
```

Se genera un *array* con los valores de α : el campo seleccionado desde donde comienza cada curva de inversión (Fig. 2.13). Se muestra el output a modo de ilustración.

```
[4]: # Valores de alphas (Guardados en un array)
alphas = df_forcs.iloc[:,0].values
alphas = alphas[~np.isnan(alphas)]
alphas
```

```
[5]: array([ 3000.,  2800.,  2500.,  2300.,  2000.,  1700.,  1600.,  1400.,
 1300.,  1100.,  1000.,   900.,   700.,   500.,   250.,    0.,
 -250.,  -400.,  -500.,  -700.,  -850., -1000., -1250., -1400.,
 -1550., -1750., -2100., -2300., -2500., -2650., -3100., -3400.,
 -4000.]])
```

Se llama al archivo con las constantes diamagnéticas, y se le resta el valor a todas las columnas de magnetización para cada una de las curvas FORCs medidas.

```
[6]: #RESTAMOS PARTE DIAMAGNÉTICA A TODAS LAS FORCs

chi = pd.read_csv('Constantes_Diamagneticas.csv')[name[1:]][0]

def diamagnetica(df,chi,j):

df_h = df.iloc[:,j]
df_m = df.iloc[:,j+1]

diam = chi*df_h.values

m_total = df_m.values - diam

return np.vstack([df_h,m_total]).transpose()

array_total = [diamagnetica(df_forcs,chi,j) for j in range(1,df_forcs.
→shape[1],2)]
```

Tal vez algunas veces se necesite generar una *DataFrame* desde una lista con muchos arreglos, por eso resulte conveniente definir una función que nos permita realizar tal tarea.

```
[7]: def table(array):
table = pd.DataFrame(array)
return table
```

— Aquí comienza el cálculo de la distribución FORC formalmente —

Se comienza definiendo los equiespaciados para las coordenadas β y α .

Además, se define una función para cada variable, con la cual se generan los valores de interés en cada intervalo, pues no todas las FORCs tienen el mismo rango de valores de campo H .

```
[8]: #EQUIESPACIADO DE BETA

dh=15 beta=np.arange(alphas[-1], -alphas[-1]+dh, dh)
beta

# Permite observar valores de betas dentro del intervalos de la curva j-esima
def betas_j(array, beta, j):
b = array[j][:, 0]
b = b[~np.isnan(b)]
return beta[(np.min(b)<=beta) & (beta<=np.max(b))]
```

```
[9]: # EQUIESPACIADO DE ALPHA

da=15
alpha=np.arange(-4700, -alphas[-1]+da, da)
alpha

# Permite observar valores de alphas dentro del intervalos de la curva j-esima
def alphas_j(array, alpha):
a = array[:, 0]
a = a[~np.isnan(a)]
return alpha[(np.min(a)<=alpha) & (alpha<=np.max(a))]
```

Se define una función que permite generar una lista de arreglos, donde cada arreglo corresponde al par (H, M) para cada FORC.

```
[10]: # DEFINO UNA FUNCIÓN QUE ME PERMITE LLAMAR LOS PARES DE COLUMNAS DE INTERÉS

def arr(df, j):

t = df.iloc[:, j].values.astype('float64')
#t = t[~np.isnan(t)]

s = df.iloc[:, j+1].values.astype('float64')
#s = s[~np.isnan(s)]

return np.vstack([t, s]).transpose()    #--> Me devuelve un arreglo con los
    ↪ pares []

list_arr = [arr(df_forcs, j) for j in range(1, df_forcs.shape[1], 2)]    □
    ↪#--> Me armo los arreglos con los pares [H, M]
```

Se define la función de suavizado SG en forma general, la cual se utiliza varias veces a lo largo del código.

```
[11]: # Función Savitzky-Golay
```

```
def SG(x,array,w,k,n):
array = array[~np.isnan(array)]
y = savgol_filter(array,w,k, mode='mirror', deriv=n)
x = x[~np.isnan(x)]
return np.vstack([x,y]).transpose()
```

Se define la función *Spline* en forma general, la cual se utiliza varias veces a lo largo del código.

```
[12]: # Función Spline

def Spline(x,array,g,n):

tck = interpolate.splrep(array[:,0], array[:,1], s=0, k=g)
y = interpolate.splev(x, tck, der=n)

return np.vstack([x,y]).transpose()
```

Se suaviza cada curva FORC y se calcula su derivada con respecto a β para cada curva, es decir se obtienen las funciones $D_n(\alpha_n, \beta)$.

```
[13]: window_fit = 431

smooth_sg = [SG(list_arr[j][:,0],list_arr[j][:,1],window_fit,3,0) for j in
→range(0,len(list_arr))]
smooth_sg_der = [SG(list_arr[j][:,0],list_arr[j][:,1],window_fit,3,1) for j in
→range(0,len(list_arr))]
```

Se realiza un gráfico para visualizar el suavizado y la derivada calculados en la celda anterior.

```
[14]: %matplotlib inline

fig, (ax1, ax2) = plt.subplots(1, 2)

fig.suptitle('A tale of 2 subplots')

for j in range(0,len(smooth_sg)):
ax1.plot(smooth_sg[j][:,0],smooth_sg[j][:,1],'-')

for j in range(0,len(smooth_sg_der)):
ax2.plot(smooth_sg_der[j][:,0],smooth_sg_der[j][:,1],'-')
```

Se recorta cada FORC (cada una guardada en un arreglo) en un intervalo simétrico, correspondiente al valor de α utilizado, es decir, en el intervalo $[-\alpha, \alpha]$

```
[16]: # CORTO A CAMPO SIMÉTRICO EN EL ULTIMO alpha

smooth_sg_cut = [smooth_sg[j][smooth_sg[j][:,0]<=-alphas[-1]] for j in
→range(0,len(smooth_sg))]
```

```
smooth_sg_der_cut = [smooth_sg_der[j] [smooth_sg_der[j][:,0]<=-alphas[-1]] for
→j in range(0,len(smooth_sg_der))]
```

Con el objetivo de exportar las FORCs para graficar, se realiza un centrado y normalizado con respecto al valor de M más alto de todas las FORCs.

```
[17]: # CENTRADO CON RESPECTO A M

colm=np.vstack(smooth_sg_cut)[: ,1]
delta_m = (np.max(colm)+np.min(colm))/2

for array in smooth_sg_cut:
array[:,1]=array[:,1]-delta_m

# NORMALIZADO
for array in smooth_sg_cut:
array[:,1]=array[:,1]/np.max(colm)
```

Se vuelven a graficar las FORCs y su correspondiente derivada con respecto β . De esta manera, se chequea que las curvas estén centradas y normalizadas.

```
[18]: %matplotlib inline

fig, (ax1, ax2) = plt.subplots(1, 2)

fig.suptitle('A tale of 2 subplots')

for j in range(0,len(smooth_sg_cut)):
ax1.plot(smooth_sg_cut[j][:,0],smooth_sg_cut[j][:,1],'-')

for j in range(0,len(smooth_sg_der_cut)):
ax2.plot(smooth_sg_der_cut[j][:,0],smooth_sg_der_cut[j][:,1],'-')
```

Realizamos el equiespaciado en el campo aplicado $H \equiv \beta$, tanto a las FORCs como a su derivada. Luego, se aplica un *Spline* para poder valuar la magnetización en los nuevos puntos.

Además, se exporta en un archivo *.csv* las FORCs centradas, normalizadas, suavizadas y equiespaciadas en H .

```
[19]: betas_n = [betas_j(list_arr,beta,j) for j in range(0,len(list_arr))]

# GUARDO DE LAS FORCS CON SG + Spline

func_forcs = [Spline(betas_n[j],smooth_sg_cut[j],1,0) for j in
→range(0,len(smooth_sg_cut))]

forcs = [table(a) for a in func_forcs]
df_forcs = pd.concat(forcs,axis=1)
df_forcs.to_csv( path + name + '_FORCs', header=False, index=False)
```

De la misma manera que antes, se arman las funciones de la derivada con respecto a β valuada en los puntos equiespaciados.

```
[20]: # ARMO FUNCIONES DE BETA PARA LAS DERIVADAS

func_betas = [Spline(betas_n[j], smooth_sg_der_cut[j], 1, 0) for j in
    range(0, len(smooth_sg_der_cut))]
```

Se grafican nuevamente las funciones $D_n(\alpha_n, \beta)$.

```
[21]: %matplotlib inline

for j in range(0, len(func_betas)):
    plt.plot(func_betas[j][:, 0], func_betas[j][:, 1], '-o')
```

Generamos una matriz (*DataFrame*) donde cada entrada tiene su coeficiente (β, α) correspondiente.

```
[22]: # DATAFRAME = MATRIZ CON COEFICIENTES beta Y alpha

def table(array):
    table = pd.DataFrame(array[:, 1]).transpose()
    table.columns = array[:, 0].tolist()
    return table

tab_firstd_sg = [table(func_betas[j]) for j in range(0, len(func_betas))]
df_firstd_sg = pd.concat(tab_firstd_sg, axis=0)
df_firstd_sg.set_axis(alphas, axis='index', inplace=True)
```

Para poder derivar con respecto a α , hay que generar las funciones de α con su equiespaciado correspondiente y su suavizado, es decir las $C_p(\alpha)$. Para ello necesitamos que cada curva a *beta constante* tenga un mínimo de 3 puntos, ya que así lo requiere la función *Spline*; entonces se recorta la matriz, esto es, se elimina hasta la fila "X", que es la que tienen menos de 3 valores no nulos.

En la celda se comenta cual es este valor "X" para cada muestra y se rellenan con ceros las celdas de la matriz donde hay *NaN*.

```
[23]: # CORTO LAS COLUMNAS QUE TIENEN MENOS DE 3 VALORES, PUES SE NECESITA HACER
    spline EN alpha
# C090_AD_PA:107; C090_AD_PE:40; C090_TT_PA:55; C090_TT_PE:60; C095_HA_PA:30;
    C095_HA_PE:60

df_devs_split = df_firstd_sg.iloc[:, X:] # drop columns
df_devs_split.fillna(0)
```

Se generan las derivadas de β en función de los α 's. Es decir, las funciones $C_p(\alpha)$.

```
[24]: def func_alpha(df, col, array):
    y = df.iloc[:, col].values
    y = y[~np.isnan(y)]

    x = array[array.shape[0] - y.shape[0]:]

    return np.vstack([x, y]).transpose()
```



```
d_alphas_sp = [func_alpha(df_devs_split,b,alphas) for b in
    →range(0,df_devs_split.shape[1])]
d_alphas_sp
```

```
[25]: %matplotlib inline

for j in range(0,len(d_alphas_sp)):
plt.plot(d_alphas_sp[j][:,0],d_alphas_sp[j][:,1],'-o')
```

Al igual que para los valores de β , se genera una lista de arreglos donde cada uno tiene los valores de α equiespaciados para cada FORCs.

```
[26]: alpha_n = [alphas_j(a,alpha) for a in d_alphas_sp]
alpha_n
```

Valuamos cada función de α en los valores equiespaciados utilizando *Spline*.

Luego realizamos un suavizado y la derivada a las funciones, obteniendo así los valores de la segunda derivada cruzada. Es decir, en este punto ya se obtiene el valor de la distribución.

```
[27]: #EQUIESPACIADO POR Spline
alpha_sp = [Spline(alpha_n[j], np.flip(d_alphas_sp[j],axis=0), 1,0) for j in
    →range(0,len(d_alphas_sp))]

#SUAVIZO Y DERIVO POR SG
window = 251
alpha_sg = [SG(alpha_sp[j][:,0], alpha_sp[j][:,1],window,3,0) for j in
    →range(0,len(d_alphas_sp))]
alpha_sg_der = [SG(alpha_sp[j][:,0], alpha_sp[j][:,1],window,3,1) for j in
    →range(0,len(d_alphas_sp))]
```

Existen valores negativos de la distribución que provienen del calculo numérico y no tienen sentido físico, por lo tanto esos valores son reemplazados por cero.

```
[28]: # LOS VALORES NEGATIVOS DE LA DISTRIBUCIÓN SE PONENE IGUAL A CERO
for i in range (0, len(alpha_sg_der)):
for j in range(0, alpha_sg_der[i].shape[0]):
if alpha_sg_der[i][j][1]>0: alpha_sg_der[i][j][1]=0 #SE TIRAN LOS POSITIVOS,
    →LUEGO DE GRAFICA -rho
alpha_sg_der
```

```
[29]: %matplotlib inline

for j in range(0,len(alpha_sg),1):
plt.plot(alpha_sg[j][:,0],alpha_sg[j][:,1],'-o')
```

Se crea una matriz (*DataFrame*) con los valores de la distribución $\rho_{\text{FORCs}}(\beta, \alpha)$.

```
[30]: def df_sg(array,j):
df = pd.DataFrame(-array[:,1])
df.columns = [df_devs_split.columns[j]]
df.set_axis(array[:,0], axis='index', inplace=True)
return df

column_rho_sg = [df_sg(alpha_sg_der[j],j) for j in range(0,len(alpha_sg))]
```

```
matrix_rho_sp = pd.concat(column_rho_sg, axis=1).fillna(0)

matrix_rho_sp
```

Se crea una matriz de coeficientes nulos, tan grande como se quieran los intervalos cada eje en el mapa de contorno. Se advierte que los coeficientes de esta matriz deben coincidir con los de la distribución, para poder realizar la suma de ambas sin que queden celdas vacías. Por lo tanto, el equiespaciamiento de los índices tiene que ser el mismo que α y β .

```
[31]: #TENER CUIDADO ACA COMO ARMAMOS LA MATRIZ NULA, NECESITAMOS QUE LOS INDICES DE
      →LOS DATAFRAMES COINCIDAN
index_0 = np.arange(-x, x+da, da)
index_1 = np.arange(-y, y+da, da)
df_0 = pd.DataFrame(0, index = index_0, columns=index_1)
df_0
```

Sumamos ambas matrices, la nula y la distribución.

```
[32]: df_add = matrix_rho_sp.add(df_0, fill_value=0).fillna(0)
df_add
```

Por último, normalizamos la distribución en el intervalo $[0, 1]$ y exportamos el archivo `.csv` con los valores finales.

```
[33]: max = df_add.to_numpy().max()
def dfnormalize(col):
    colnorm = col/max

    return colnorm

df_normalize = df_add.apply(dfnormalize, axis=0, raw=False, result_type=None,
    →args=())

df_normalize.to_csv(path + name + '_matrix_w251', header=True, index=True)
```

Bibliografía

- [1] R. P. Feynman. "There is plenty of room at the bottom". En: *Conferencia en CALTECH* (29 Dic, 1959).
- [2] N. Taniguchi. "On the Basic Concept of Nano-Technology Tokyo". En: *Conferencia internacional sobre ingeniería de producción* (1974), Parte II.
- [3] K. E. Draxler. *Engines of creation*. 1986.
- [4] K. Sobolev et. al. "How nanotechnology can change the concrete world". En: *American Ceramic Society Bulletin* 84.10 (2005), pág. 14.
- [5] E. L. Wolf. *Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience*. 2.^a ed. WILEY-VCH, 2006.
- [6] C. B. Murray et. al. "Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies". En: *Annual Review of Materials Science* 30 (2000), págs. 545-610. DOI: [10.1146/annurev.matsci.30.1.545](https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.545).
- [7] X. Duan y C. M. Lieber. "General Synthesis of Compound Semiconductor Nanowires". En: *Advanced Materials* 12 (2000), págs. 298-302. DOI: [doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200002\)12:4<298::AID-ADMA298>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200002)12:4<298::AID-ADMA298>3.0.CO;2-Y).
- [8] L. M. Liz-Marzán. "Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles". En: *Langmuir* 22 (2006), págs. 32-41. DOI: [10.1021/la0513353](https://doi.org/10.1021/la0513353).
- [9] X.P. Gao et. al. "Carbon nanotubes filled with metallic nanowires". En: *Carbon* 42 (2004), págs. 47-52. DOI: [10.1016/j.carbon.2003.09.015](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.015).
- [10] F. Dumestre et. al. "Superlattices of Iron Nanocubes Synthesized from FeNi". En: *Science* 303 (2004), págs. 821-823. DOI: [10.1126/science.1092641](https://doi.org/10.1126/science.1092641).
- [11] F. Meneses et. al. "Enhanced in-plane magnetic anisotropy in thermally treated arrays of Co-Pt nanowires". En: *Materials Science and Engineering: B* 261 (2020), pág. 114669. DOI: [10.1016/j.mseb.2020.114669](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114669).
- [12] J. Li y J. Z. Zhang. "Optical properties and applications of hybrid semiconductor nanomaterials". En: *Coordination Chemistry Reviews* 253 (2009), págs. 3015-3041. DOI: [10.1016/j.ccr.2009.07.017](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.017).
- [13] A. Kamyshny y S. Magdassi. "Conductive Nanomaterials for Printed Electronics". En: *Small* 10 (2014), págs. 3515-3535. DOI: [10.1002/smll.201303000](https://doi.org/10.1002/smll.201303000).
- [14] N. Abid et. al. "Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review". En: *Advances in Colloid and Interface Science* 300 (2022), pág. 102597. DOI: [10.1016/j.cis.2021.102597](https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597).
- [15] F. Sanchez y K. Sobolev. "Nanotechnology in concrete – A review". En: *Construction and Building Materials* 24 (2010), págs. 2060-2071. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014).

- [16] W. Lu et. al. "Nanowire Transistor Performance Limits and Applications". En: *IEEE Transactions on Electron Devices* 55 (2008), págs. 2859-2876. DOI: [10.1109/TED.2008.2005158](https://doi.org/10.1109/TED.2008.2005158).
- [17] J. Ajayan et. al. "Nanosheet field effect transistors-A next generation device to keep Moore's law alive: An intensive study". En: *Microelectronics Journal* 114 (2021), pág. 105141. DOI: [10.1016/j.mejo.2021.105141](https://doi.org/10.1016/j.mejo.2021.105141).
- [18] R. R. Schaller. "Moore's law: past, present and future". En: *IEEE Spectrum* 34 (1997), págs. 52-59. DOI: [10.1109/6.591665](https://doi.org/10.1109/6.591665).
- [19] L. Piraux et. al. "Giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires". En: *Applied Physics Letters* 65 (1994), págs. 2484-2486. DOI: [10.1063/1.112672](https://doi.org/10.1063/1.112672).
- [20] C. S. Tettamanti et. al. "Nickel nanowires-based composite material applied to the highly enhanced non-enzymatic electro-oxidation of ethanol". En: *Microchemical Journal* 142 (2018), págs. 159-166. DOI: [10.1016/j.microc.2018.06.023](https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.06.023).
- [21] E. Herrera et. al. "FePd nanowires modified with cyclodextrin. Characterization and catalytic properties evaluated by a model reduction reaction". En: *Applied Surface Science* 529 (2020), pág. 147029. DOI: [10.1016/j.apsusc.2020.147029](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147029).
- [22] P. Ambhorkar et. al. "Nanowire-Based Biosensors: From Growth to Applications". En: *Micromachines* 9 (2018), pág. 679. DOI: [10.3390/mi9120679](https://doi.org/10.3390/mi9120679).
- [23] Y. P. Ivanov et. al. "Modulated Magnetic Nanowires for Controlling Domain Wall Motion: Toward 3D Magnetic Memories". En: *ACS Nano* 10 (2016), págs. 5326-5332. DOI: [10.1021/acsnano.6b01337](https://doi.org/10.1021/acsnano.6b01337).
- [24] W. Liu et. al. "High-Performance Microsupercapacitors Based on Two-Dimensional Graphene/Manganese Dioxide/Silver Nanowire Ternary Hybrid Film". En: *ACS Nano* 9 (2015), págs. 1528-1542. DOI: [10.1021/nn5060442](https://doi.org/10.1021/nn5060442).
- [25] L. Hu et. al. "Si nanoparticle-decorated Si nanowire networks for Li-ion battery anodes". En: *Chem. Commun.* 47 (2011), págs. 367-369. DOI: [10.1039/C0CC02078H](https://doi.org/10.1039/C0CC02078H).
- [26] H. Park et. al. "Graphene Cathode-Based ZnO Nanowire Hybrid Solar Cells". En: *Nano Letters* 13 (2013), págs. 233-239. DOI: [10.1021/nl303920b](https://doi.org/10.1021/nl303920b).
- [27] P. Krogstrup et. al. "Single-nanowire solar cells beyond the Shockley-Queisser limit". En: *Nature Photonics* 7 (2013), págs. 306-310. DOI: [10.1038/nphoton.2013.32](https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.32).
- [28] K. Choi et. al. "Ag nanowire-embedded ITO films as a near-infrared transparent and flexible anode for flexible organic solar cells". En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 110 (2013), págs. 147-153. DOI: [10.1016/j.solmat.2012.12.022](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.12.022).
- [29] H. Li e Y. Zhu. "Nanowires: Synthesis and Energy/Environmental Applications". En: *ENERGY and ENVIRONMENTAL MATERIALS* 4 (2021), págs. 544-561. DOI: [10.1002/eem2.12158](https://doi.org/10.1002/eem2.12158).
- [30] B. Weng et. al. "A simple yet efficient visible-light-driven CdS nanowires-carbon nanotube 1D-1D nanocomposite photocatalyst". En: *Journal of Catalysis* 309 (2014), págs. 146-155. DOI: [10.1016/j.jcat.2013.09.013](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.09.013).
- [31] M. Anpo y P. V. Kamat. *Environmentally benign photocatalysts: applications of titanium oxide-based materials*. Springer Science y Business Media, 2010.
- [32] S. Jeong et. al. "High Efficiency, Transparent, Reusable, and Active PM2.5 Filters by Hierarchical Ag Nanowire Percolation Network". En: *Nano Letters* 17 (2017), págs. 4339-4346. DOI: [10.1021/acs.nanolett.7b01404](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01404).

- [33] A. Sharma et. al. "Inducing cells to disperse nickel nanowires via integrin-mediated responses". En: *Nanotechnology* 26.13 (2015), pág. 135102. DOI: doi.org/10.1088/0957-4484/26/13/135102.
- [34] M. R. Hamblin y P. Avci. *Applications of Nanoscience in Photomedicine*. Elsevier, 2015.
- [35] M. Bjornmalm et. al. "Bridging Bio-Nano Science and Cancer Nanomedicine". En: *ACS Nano* 11 (2017), págs. 9594-9613. DOI: [10.1021/acsnano.7b04855](https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04855).
- [36] A. I. Martínez-Banderas et. al. "Iron-Based Core-Shell Nanowires for Combinatorial Drug Delivery and Photothermal and Magnetic Therapy". En: *ACS Applied Materials and Interfaces* 11 (2019), págs. 43976-43988. DOI: [10.1021/acsnano.7b04855](https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04855).
- [37] T. Yasui et. al. "Unveiling massive numbers of cancer-related urinary-microRNA candidates via nanowires". En: *Science Advances* 3 (2017). DOI: [10.1126/sciadv.1701133](https://doi.org/10.1126/sciadv.1701133).
- [38] N. Bajales et. al. "Low-Dimensional Magnetic Systems in Nanopore Arrays". En: *IEEE Transactions on Magnetics* 49 (2013), págs. 4610-4613. DOI: [10.1109/TMAG.2013.2257709](https://doi.org/10.1109/TMAG.2013.2257709).
- [39] M. S. Viqueira et. al. "Magnetization mechanisms in ordered arrays of polycrystalline Fe_{100-x}Co_x nanowires". En: *Journal of Applied Physics* 117 (2015), pág. 204302. DOI: [10.1063/1.4921701](https://doi.org/10.1063/1.4921701).
- [40] F. Meneses y P. G. Bercoff. "Influencia de la porosidad en las propiedades magnéticas de arreglos de nanohilos de Ni". En: *Matéria (Rio de Janeiro)* 20 (2015), págs. 722-730. DOI: [10.1590/S1517-707620150003.0076](https://doi.org/10.1590/S1517-707620150003.0076).
- [41] F. Meneses et. al. "Temperature dependence of the effective anisotropy in Ni nanowire arrays". En: *Current Applied Physics* 18 (2018), págs. 1240-1247. DOI: [10.1016/j.cap.2018.06.014](https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.06.014).
- [42] F. Meneses et. al. "L10-FeNi ordered phase in AC electrodeposited iron-nickel biphasic nanowires". En: *Journal of Alloys and Compounds* 766 (2018), págs. 373-381. DOI: [10.1016/j.jallcom.2018.06.307](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.307).
- [43] F. Meneses y P. G. Bercoff. *Magnetic and electric characterization of different Ni systems comprising cylindrical nanowires*. Nova Science Publishers. 1959.
- [44] F. Meneses et. al. "Nickel nanobrush platform for a magnetic field-assisted electrochemical response enhancement". En: *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 7 (2022), pág. 100469. DOI: [10.1016/j.jsamd.2022.100469](https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2022.100469).
- [45] E. Herrera et. al. "FePd nanowires modified with cyclodextrin as improved catalysts: effect of the alloy composition on colloidal stability and catalytic capacity". En: *Catalysis Science and Technology* 12 (2022), págs. 2962-2971. DOI: [10.1039/D1CY02219A](https://doi.org/10.1039/D1CY02219A).
- [46] J. Gao et. al. "Structure and magnetic properties of the self-assembled Co₅₂Pt₄₈ nanowire arrays". En: *Applied Physics Letters* 92 (2008), pág. 102501. DOI: [10.1063/1.2894199](https://doi.org/10.1063/1.2894199).
- [47] B. M. Lairson y B. M. Clemens. "Enhanced magneto-optic Kerr rotation in epitaxial PtFe(001) and PtCo(001) thin films". En: *Applied Physics Letters* 63 (1993), págs. 1438-1440. DOI: [10.1063/1.110768](https://doi.org/10.1063/1.110768).
- [48] G. H. O. Daalderop et. al. "Magnetocrystalline anisotropy and orbital moments in transition-metal compounds". En: *Physical Review B* 44 (1991), págs. 12054-12057. DOI: [10.1103/PhysRevB.44.12054](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.12054).
- [49] I. V. Solovyev et. al. "Origin of orbital magnetization and magnetocrystalline anisotropy in TX ordered alloys (where T = Fe, Co and X = Pd,Pt)". En: *Physical Review B* 52 (1995), págs. 13419-13428. DOI: [10.1103/PhysRevB.52.13419](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.13419).

- [50] N. Kikuchi et. al. "Influence of 5d transition elements on the magnetocrystalline anisotropy of hcp-Co". En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 11 (1999), págs. L485-L490. DOI: [10.1088/0953-8984/11/43/103](https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/43/103).
- [51] ASM Handbook. "Alloy phase diagrams". En: *ASM international* 3 (1992), pág. 2.
- [52] Massalski et. al. "Binary phase diagrams". En: *ASM International* 2 (1990).
- [53] F. Meneses. "Tesis Doctoral: Nanohilos Ferromagneticos: Preparación y propiedades". En: *Universidad Nacional de Córdoba* (2020), págs. 111-127.
- [54] A.T. Dinsdale. "SGTE data for pure elements". En: *Calphad* 15 (1991), págs. 317-425. DOI: [10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N).
- [55] S. Shiomi et. al. "Magnetic Properties of CoPt Alloy Films Sputtered on Pt Underlayers". En: *Japanese Journal of Applied Physics* 32 (1993), págs. L315-L317. DOI: [10.1143/JJAP.32.L315](https://doi.org/10.1143/JJAP.32.L315).
- [56] Q. F. Xiao et. al. "Effect of exchange coupling in nanocrystalline CoPt bulk magnets". En: *Journal of Applied Physics* 91 (2002), pág. 8819. DOI: [10.1063/1.1451904](https://doi.org/10.1063/1.1451904).
- [57] G. S. Chang et. al. "Realization of a Large Magnetic Moment in the Ferromagnetic CoPt Bulk Phase". En: *Physical Review Letters* 87 (2001), pág. 067208. DOI: [10.1103/PhysRevLett.87.067208](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.067208).
- [58] J. H. Judy. "Advancements in PMR thin-film media". En: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 287 (2005), págs. 16-26. DOI: [10.1016/j.jmmm.2004.10.004](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.10.004).
- [59] H. Li et. al. "Fabrication and magnetic properties of amorphous Co_{0,71}Pt_{0,29} nanowire arrays". En: *Solid State Communications* 132 (2004), págs. 399-403. DOI: [10.1016/j.ssc.2004.07.065](https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.07.065).
- [60] J. Mallet et. al. "Fabrication and magnetic properties of fcc Co_xPt_{1-x} nanowires". En: *Applied Physics Letters* 84 (2004), págs. 3900-3902. DOI: [10.1063/1.1739274](https://doi.org/10.1063/1.1739274).
- [61] M. T. Klem et. al. "Bio-inspired Synthesis of Protein-Encapsulated CoPt Nanoparticles". En: *Advanced Functional Materials* 15 (2005), págs. 1489-1494. DOI: [10.1002/adfm.200400453](https://doi.org/10.1002/adfm.200400453).
- [62] X. Sun et. al. "Synthesis and magnetic properties of CoPt nanoparticles". En: *Journal of Applied Physics* 95 (2004), págs. 6747-6749. DOI: [10.1063/1.1667441](https://doi.org/10.1063/1.1667441).
- [63] Y. H. Huang et. al. "CoPt and FePt nanowires by electrodeposition". En: *Journal of Applied Physics* 91 (2002), pág. 6869. DOI: [10.1063/1.1447524](https://doi.org/10.1063/1.1447524).
- [64] H. R. Liu et. al. "The fabrication of CoPt nanowire and nanotube arrays by alternating magnetic field during deposition". En: *Applied Surface Science* 258 (2012), págs. 7401-7405. DOI: [10.1016/j.apsusc.2012.04.045](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.045).
- [65] H. N. Hu et. al. "Fabrication and magnetic properties of Co_xPd_{1-x} composite nanowire". En: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 299 (2006), págs. 170-175. DOI: [10.1016/j.jmmm.2005.03.093](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.03.093).
- [66] N. Yasui et. al. "Electrodeposition of (001) oriented CoPt L₁₀ columns into anodic alumina films". En: *Applied Physics Letters* 83 (2003), págs. 3347-3349. DOI: [10.1063/1.1622787](https://doi.org/10.1063/1.1622787).
- [67] Y. Dahmane et. al. "Magnetic and structural properties of electrodeposited CoPt and FePt nanowires in nanoporous alumina templates". En: *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (2006), págs. 4523-4528. DOI: [10.1088/0022-3727/39/21/001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/21/001).
- [68] G. Bertotti. *Hysteresis in magnetism: for physicists, materials scientists, and engineers*. Gulf Professional Publishing, 1998.

- [69] B. D. Cullity y C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley, Sons, Inc., 2008. DOI: [10.1002/9780470386323](https://doi.org/10.1002/9780470386323).
- [70] I. G. Kaplan. *The Pauli exclusion principle: origin, verifications, and applications*. John Wiley y Sons, 2017.
- [71] S. Chikazumi. *Physics of ferromagnetism*. 94. Oxford University Press, 1997.
- [72] A. Aharoni et. al. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. Vol. 109. Clarendon Press, 2000.
- [73] J. Mc Cord. "Progress in magnetic domain observation by advanced magneto-optical microscopy". En: *Journal of Physics D: Applied Physics* 48 (2015), pág. 333001. DOI: [10.1088/0022-3727/48/33/333001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/33/333001).
- [74] H. Kronmuller. *General Micromagnetic Theory*. John Wiley y Sons, Ltd, 2007. DOI: [10.1002/9780470022184.hmm201](https://doi.org/10.1002/9780470022184.hmm201).
- [75] R. C. O'Handley. *Modern magnetic materials: principles and applications*. Wiley, 2000.
- [76] E. H. Frei et. al. "Critical Size and Nucleation Field of Ideal Ferromagnetic Particles". En: *Physical Review* 106 (1957), págs. 446-455. DOI: [10.1103/PhysRev.106.446](https://doi.org/10.1103/PhysRev.106.446).
- [77] R. Lizárraga et. al. "First Principles Theory of the hcp-fcc Phase Transition in Cobalt". En: *Scientific Reports* 7 (2017), pág. 3778. DOI: [10.1038/s41598-017-03877-5](https://doi.org/10.1038/s41598-017-03877-5).
- [78] N. Dao et. al. "Dynamic susceptibility of nanopillars". En: *Nanotechnology* 15 (2004), S634-S638. DOI: [10.1088/0957-4484/15/10/022](https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/10/022).
- [79] N. A. Usov y M. S. Nesmeyanov. "Multi-domain structures in spheroidal Co nanoparticles". En: *Scientific Reports* 10 (2020), pág. 10173. DOI: [10.1038/s41598-020-67173-5](https://doi.org/10.1038/s41598-020-67173-5).
- [80] A. Encinas-Oropesa et. al. "Dipolar interactions in arrays of nickel nanowires studied by ferromagnetic resonance". En: *Physical Review B* 63 (2001), pág. 104415. DOI: [10.1103/PhysRevB.63.104415](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.104415).
- [81] Aharoni et. al. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. Vol. 109. Clarendon Press, 2000.
- [82] E. C. Stoner y E. P. Wohlfarth. "A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys". En: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 240 (1948), págs. 599-642. DOI: [10.1098/rsta.1948.0007](https://doi.org/10.1098/rsta.1948.0007).
- [83] L. G. Vivas et. al. "Magnetic anisotropy in CoNi nanowire arrays: Analytical calculations and experiments". En: *Physical Review B* 85 (3 ene. de 2012), pág. 035439. ISSN: 1098-0121. DOI: [10.1103/PhysRevB.85.035439](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.035439).
- [84] A. V. Ognev et. al. "Self-organization and FORC-based magnetic characterization of ultra-high aspect ratio epitaxial Co nanostrips produced by oblique deposition on an ordered step-bunched silicon surface". En: *Nanotechnology* 28 (2017), pág. 095708. DOI: [10.1088/1361-6528/aa564e](https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa564e).
- [85] F. Preisach. "Über die magnetische Nachwirkung". En: *Zeitschrift für Physik* 94 (1935), págs. 277-302. DOI: [10.1007/BF01349418](https://doi.org/10.1007/BF01349418).
- [86] D. H. Everett y W. I. Whitton. "A general approach to hysteresis". En: *Transactions of the Faraday Society* 48 (1952), pág. 749. DOI: [10.1039/TF9524800749](https://doi.org/10.1039/TF9524800749).
- [87] A. Galindo y P. Pascual. *Quantum mechanics I*. Springer Science y Business Media, 2012.
- [88] I. D. Mayergoyz. *Mathematical models of hysteresis and their applications*. Academic press, 2003.

- [89] Barkhausen y Heinrich. "Zwei mit Hilfe der neuen Verstärker entdeckte Erscheinungen". En: *Phys. Z* 20.17 (1919), págs. 401-403.
- [90] Rudyak y V. Moiseevich. "The barkhausen effect". En: *Soviet Physics Uspekhi* 13.4 (1971), pág. 461. DOI: doi.org/10.1070/PU1971v013n04ABEH004681.
- [91] A. Chizhik et. al. "Direct observation of giant Barkhausen jumps in magnetic microwires". En: *Applied Physics Letters* 97 (2010), pág. 012502. DOI: [10.1063/1.3460292](https://doi.org/10.1063/1.3460292).
- [92] D. Kim et. al. "Direct Observation of Barkhausen Avalanche in Co Thin Films". En: *Physical Review Letters* 90 (2003), pág. 087203. DOI: [10.1103/PhysRevLett.90.087203](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.087203).
- [93] Ch. R. Pike et. al. "Characterizing interactions in fine magnetic particle systems using first order reversal curves". En: *Journal of Applied Physics* 85 (1999), págs. 6660-6667. DOI: [10.1063/1.370176](https://doi.org/10.1063/1.370176).
- [94] I. D. Mayergoyz. "Hysteresis models from the mathematical and control theory points of view". En: *Journal of Applied Physics* 57 (1985), págs. 3803-3805. DOI: [10.1063/1.334925](https://doi.org/10.1063/1.334925).
- [95] B. D. Cullity. *Elements of X-ray diffraction*. Ed. por Morrise Cohen. Addison-Wesley. 1959, pág. 8.
- [96] N. W. Ashcroft. *Solid state physics*. Ed. por Neil W. Ashcroft. 27.^a ed. Vol. 1. Holt, Rinehart y Winston, 1976.
- [97] N. Adeela et. al. "Fabrication and temperature dependent magnetic properties of nickel nanowires embedded in alumina templates". En: *Ceramics International* 41 (2015), págs. 12081-12086. DOI: [10.1016/j.ceramint.2015.06.025](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.025).
- [98] A. L. Patterson. "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination". En: *Physical Review* 56 (1939), págs. 978-982. DOI: [10.1103/PhysRev.56.978](https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978).
- [99] S. Foner. "Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer". En: *Review of Scientific Instruments* 30.7 (1959), págs. 548-557. DOI: [10.1063/1.1716679](https://doi.org/10.1063/1.1716679).
- [100] S. Banerjee et. al. "Review Synthesis of conducting nanowires". En: *Journal of Materials Science* 37 (2002), págs. 4261-4271. DOI: [10.1023/A:1020663731437](https://doi.org/10.1023/A:1020663731437).
- [101] A. Noy et. al. "Fabrication of Luminescent Nanostructures and Polymer Nanowires Using Dip-Pen Nanolithography". En: *Nano Letters* 2 (2002), págs. 109-112. DOI: [10.1021/nl1010081c](https://doi.org/10.1021/nl1010081c).
- [102] J. Choi et. al. "Moiré Pattern Formation on Porous Alumina Arrays Using Nanoimprint Lithography". En: *Advanced Materials* 15 (2003), págs. 1531-1534. DOI: [10.1002/adma.200305251](https://doi.org/10.1002/adma.200305251).
- [103] T. Aoyama et. al. "Fabrication and properties of CoPt patterned media with perpendicular magnetic anisotropy". En: *IEEE Transactions on Magnetism* 37 (2001), págs. 1646-1648. DOI: [10.1109/20.950926](https://doi.org/10.1109/20.950926).
- [104] D. Ung et. al. "CoNi Nanowires Synthesized by Heterogeneous Nucleation in Liquid Polyol". En: *Advanced Materials* 17 (2005), págs. 338-344. DOI: [10.1002/adma.200400915](https://doi.org/10.1002/adma.200400915).
- [105] A. J. Yin et. al. "Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition". En: *Applied Physics Letters* 79 (2001), págs. 1039-1041. DOI: [10.1063/1.1389765](https://doi.org/10.1063/1.1389765).
- [106] G. E. Possin. "A Method for Forming Very Small Diameter Wires". En: *Review of Scientific Instruments* 41 (1970), págs. 772-774. DOI: [10.1063/1.1684640](https://doi.org/10.1063/1.1684640).
- [107] H. Masuda y K. Fukuda. "Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina". En: *Science* 268 (1995), págs. 1466-1468. DOI: [10.1126/science.268.5216.1466](https://doi.org/10.1126/science.268.5216.1466).

- [108] M. Vázquez et. al. "Magnetic properties of densely packed arrays of Ni nanowires as a function of their diameter and lattice parameter". En: *Journal of Applied Physics* 95 (2004), pág. 6642. DOI: [10.1063/1.1687539](https://doi.org/10.1063/1.1687539).
- [109] V. Vega et. al. "Torque magnetometry analysis of magnetic anisotropy distribution in Ni nanowire arrays". En: *physica status solidi (a)* 208 (2011), págs. 553-558. DOI: [10.1002/PSSA.201026390](https://doi.org/10.1002/PSSA.201026390).
- [110] R. Inguanta et. al. "Influence of electrodeposition techniques on Ni nanostructures". En: *Electrochimica Acta* 53 (2008), págs. 5766-5773. DOI: [10.1016/J.ELECTACTA.2008.03.045](https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2008.03.045).
- [111] R. Zierold et. al. "Magnetic, Multilayered Nanotubes of Low Aspect Ratios for Liquid Suspensions". En: *Advanced Functional Materials* 21 (2011), págs. 226-232. DOI: [10.1002/ADFM.201001395](https://doi.org/10.1002/ADFM.201001395).
- [112] S. K. Park et. al. "Fabrication of metal nanodot arrays using a porous alumina membrane as a template". En: *Current Applied Physics* 7 (2007), págs. 180-185. DOI: [10.1016/J.CAP.2006.02.013](https://doi.org/10.1016/J.CAP.2006.02.013).
- [113] D. Navas et. al. "Ordered Ni nanohole arrays with engineered geometrical aspects and magnetic anisotropy". En: *Applied Physics Letters* 90 (2007), pág. 192501. DOI: [10.1063/1.2737373](https://doi.org/10.1063/1.2737373).
- [114] F. Beron et. al. "An effective method to probe local magnetostatic properties in a nanometric FePd antidot array". En: *New Journal of Physics* 13 (2011), pág. 013035. DOI: [10.1088/1367-2630/13/1/013035](https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/1/013035).
- [115] H. Masuda et. al. "Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Mask Prepared by Imprinting of Vacuum-Evaporated Al on Si". En: *Japanese Journal of Applied Physics* 40 (2001), L1267-L1269. DOI: [10.1143/jjap.40.11267](https://doi.org/10.1143/jjap.40.11267).
- [116] G. D. Sulka. *Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing*. Wiley-VCH Verlag GmbH y Co. KGaA, 2008, págs. 1-116. DOI: [10.1002/9783527621507.ch1](https://doi.org/10.1002/9783527621507.ch1).
- [117] K. Pirota. "Novel magnetic materials prepared by electrodeposition techniques: arrays of nanowires and multi-layered microwires". En: *Journal of Alloys and Compounds* 369 (abr. de 2004), págs. 18-26. DOI: [10.1016/j.jallcom.2003.09.040](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.09.040).
- [118] Sh. Zhao et. al. "Preparation of open-through anodized aluminium oxide films with a clean method". En: *Nanotechnology* 18 (2007), pág. 245304. DOI: [10.1088/0957-4484/18/24/245304](https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/24/245304).
- [119] W. Lee et. al. "Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization". En: *Nature Materials* 5 (2006), págs. 741-747. DOI: [10.1038/nmat1717](https://doi.org/10.1038/nmat1717).
- [120] K. Nielsch et. al. "Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 Porosity Rule". En: *Nano Letters* 2 (2002), págs. 677-680. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl025537k>.
- [121] F. Meneses. "Propiedades magnéticas estructurales de nanohilos de Ni sintetizados en membranas de alúmina porosa". Universidad Nacional de Córdoba, 2015.
- [122] M. B. Stearns e Y. Cheng. "Determination of para- and ferromagnetic components of magnetization and magnetoresistance of granular Co/Ag films". En: *Journal of Applied Physics* 75 (1994), págs. 6894-6899. DOI: [10.1063/1.356773](https://doi.org/10.1063/1.356773).
- [123] A. Savitzky y M. J. E. Golay. "Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures." En: *Analytical Chemistry* 36 (1964), págs. 1627-1639. DOI: [10.1021/ac60214a047](https://doi.org/10.1021/ac60214a047).

- [124] M. I. Oliva et. al. "First order reversal curves analysis of the temperature effect on magnetic interactions in barium ferrite with La–Co addition". En: *Physica B: Condensed Matter* 404 (2009), págs. 2742-2745. DOI: [10.1016/j.physb.2009.06.134](https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.06.134).
- [125] M. I. Oliva et. al. "Switching field of partially exchange-coupled particles". En: *Physica B: Condensed Matter* 354 (2004), págs. 203-208. DOI: [10.1016/j.physb.2004.09.067](https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.09.067).
- [126] P. G. Bercoff et. al. "Magnetic interactions and Preisach distributions of nanostructured barium hexaferrite". En: *Physica B: Condensed Matter* 320 (2002), págs. 291-293. DOI: [10.1016/S0921-4526\(02\)00718-4](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00718-4).
- [127] M. I. Oliva et. al. "Application of FORC distributions to the study of magnetic interactions in ferrites of composition $Ba_{1-x}La_{x-\delta}Fe_{12-x}Co_xO_{19}$ ". En: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008), e100-e103. DOI: [10.1016/j.jmmm.2008.02.034](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.02.034).
- [128] E. M. Palmero et. al. "Magnetic interactions in compositionally modulated nanowire arrays". En: *Nanotechnology* 27 (2016), pág. 435705. DOI: [10.1088/0957-4484/27/43/435705](https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/43/435705).
- [129] M. Ciureanu et. al. "First Order Reversal Curves (FORC) Diagrams of Co Nanowire Arrays". En: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8 (2008), págs. 5725-5732. DOI: [10.1166/jnn.2008.228](https://doi.org/10.1166/jnn.2008.228).
- [130] F. Béron et. al. "Magnetostatic Interactions and Coercivities of Ferromagnetic Soft Nanowires in Uniform Length Arrays". En: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8 (2008), págs. 2944-2954. DOI: [10.1166/jnn.2008.159](https://doi.org/10.1166/jnn.2008.159).
- [131] M. P. Proenca et. al. "Magnetic interactions and reversal mechanisms in Co nanowire and nanotube arrays". En: *Journal of Applied Physics* 113 (2013), pág. 093907. DOI: [10.1063/1.4794335](https://doi.org/10.1063/1.4794335).
- [132] D. Navas et. al. "Magnetization reversal and exchange bias effects in hard/soft ferromagnetic bilayers with orthogonal anisotropies". En: *New Journal of Physics* 14 (2012), pág. 113001. DOI: [10.1088/1367-2630/14/11/113001](https://doi.org/10.1088/1367-2630/14/11/113001).
- [133] F. Béron et. al. "Magnetostatic behaviour of antidot arrays under the local influence of nanopillars". En: *Journal of Physics D: Applied Physics* 45 (2012), pág. 505002. DOI: [10.1088/0022-3727/45/50/505002](https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/50/505002).
- [134] F. Béron et. al. "Extracting individual properties from global behaviour: first-order reversal curve method applied to magnetic nanowire arrays". En: *Electrodeposited nanowires and their applications* (2010), págs. 167-88.
- [135] S. Alikhanzadeh-Arani et. al. "Magnetic characterization of FeCo nanowire arrays by first-order reversal curves". En: *Current Applied Physics* 13 (2013), págs. 664-669. DOI: [10.1016/j.cap.2012.10.014](https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.10.014).
- [136] D. M. Burn et. al. "Magnetization switching and domain-wall propagation behavior in edge-modulated ferromagnetic nanowire structures". En: *Physical Review B* 88 (2013), pág. 104422. DOI: [10.1103/PhysRevB.88.104422](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.104422).
- [137] E. M. Palmero et. al. "Stepwise magnetization reversal of geometrically tuned in diameter Ni and FeCo bi-segmented nanowire arrays". En: *Nano Research* 12 (2019), págs. 1547-1553. DOI: [10.1007/s12274-019-2385-9](https://doi.org/10.1007/s12274-019-2385-9).
- [138] C. R. Pike et. al. "First-order reversal curve diagram analysis of a perpendicular nickel nanopillar array". En: *Physical Review B* 71 (2005), pág. 134407. DOI: [10.1103/PhysRevB.71.134407](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.134407).

-
- [139] C. Dobrotă y A. Stancu. "What does a first-order reversal curve diagram really mean? A study case: Array of ferromagnetic nanowires". En: *Journal of Applied Physics* 113 (2013), pág. 043928. doi: [10.1063/1.4789613](https://doi.org/10.1063/1.4789613).
- [140] E. Jafari-Khamse et. al. "Angular dependence of interactions in polycrystalline Co nanowire arrays". En: *Materials Chemistry and Physics* 159 (2015), págs. 128-138. doi: [10.1016/j.matchemphys.2015.03.062](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.03.062).
- [141] F. Béron et. al. "First-order reversal curve diagrams of magnetic entities with mean interaction field: A physical analysis perspective". En: *Journal of Applied Physics* 103 (2008), pág. 07D908. doi: [10.1063/1.2830955](https://doi.org/10.1063/1.2830955).