

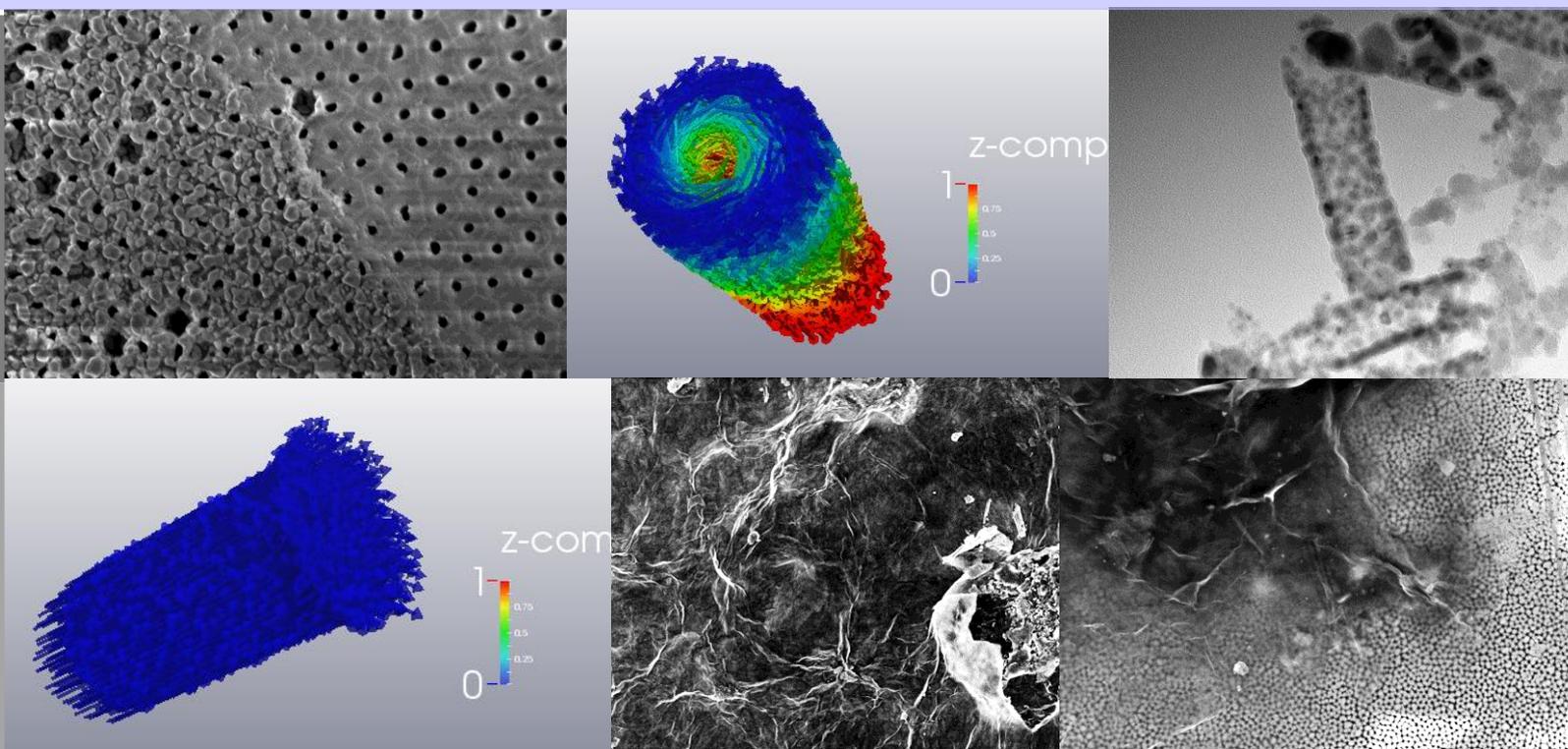
Sistemas híbridos de baja dimensionalidad obtenidos a partir de plataformas mesoporosas

Autora: Sofía Raviolo

Directora: Noelia Bajales Luna

Grupo Ciencia de los Materiales, FaMAF, UNC.

Córdoba, 2017





Licencia Creative Commons Atribución 2.5 Argentina

Agradecimientos

Institucionales/Académicos:

- A Secyt-UNC por el financiamiento otorgado para la asistencia y participación a congresos, así como también el financiamiento del traslado a Santiago de Chile para realizar una pasantía de formación e investigación en los laboratorios de Nanomagnetismo del CEDENNA-USACH.
- Al Lamarx por el acceso a los equipamientos utilizados en el presente trabajo (sputterer y microscopio de barrido electrónico).
- Al CEMETRO por el acceso al microscopio de fuerza atómica
- Al grupo de Nanomagnetismo de la USACH, especialmente al Dr. Juan Escrig Murúa no sólo por el financiamiento de mi estadía en Santiago, para llevar a cabo la pasantía de investigación, sino también por el tiempo y confianza puestos en mí durante el entrenamiento en el uso de equipos y herramientas de simulación. Así también al Dr Alejandro Pereira, por el tiempo y paciencia puestos en enseñarme el método de hard anodization para la síntesis de membranas.
- A la Dra Gabriela Lacconi y al Dr Luis Perez por el acceso al espectrómetro Raman y sus valiosos aportes en las discusiones.
- Al Dr Clemar Schurrer y Dr Daniel Brusa por sus sugerencias de mejora en el trabajo.
- A Fabricio, Henry, Fernando y Mauricio y todos los integrantes del Grupo de Ciencias de los Materiales que colaboraron con las mediciones, discusiones y sugerencias.

Resumen

En este trabajo se presentan resultados sobre la preparación y caracterización de sistemas bidimensionales basados en láminas de óxido de grafeno (GO), de síntesis y simulación de sistemas unidimensionales de Permalloy ($Ni_{80}Fe_{20}$), así como un estudio integrado del sistema híbrido constituido por decoraciones de nanohilos (NHs) de $Ni_{80}Fe_{20}$ sobre láminas de GO.

La motivación para el estudio de este sistema surge de la potencial multifunción del sistema híbrido, al concentrar la suma de atributos de sus elementos constitutivos. Los nanohilos se obtienen a partir de la utilización de membranas porosas (MAPs) como moldes; por esto, el estudio se enfoca en primer lugar en la síntesis y caracterización de membranas de alúmina porosas (MAPs) obtenidas por dos métodos distintos, denominados doble anodizado y anodización fuerte.

Las estructuras unidimensionales magnéticas fabricadas a partir de las MAPs sintetizadas se obtienen por electrodeposición AC en el caso de los NHs, mientras que para los nanotubos (NTs) se emplea la técnica de deposición por capa atómica (ALD). En todos los casos se realiza una multicaracterización de las nanoestructuras 1D obtenidas, que abarca desde la morfología a través de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), topografía por Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), estructura cristalina por difracción de rayos X y curvas de histéresis magnéticas mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) y un magnetómetro de gradiente de campo alterno (AGFM).

Uno de los aportes fundamentales del presente trabajo lo constituye la implementación de herramientas de simulación numérica para predecir las curvas de histéresis y modos de reversión magnética en sistemas unidimensionales. Este estudio se llevó a cabo para nanohilos de NiFe de 40 nm y 100 nm de diámetro, y para nanohilos de Ni, usados como referencia. El programa empleado para los cálculos de micromagnetismo es el OOMMF.

Finalmente y en base a los conocimientos adquiridos sobre sistemas bidimensionales basados en el carbono y sistemas unidimensionales magnéticos, se prepara y caracteriza estructural, vibracional y electroquímicamente el sistema híbrido compuesto por NiFe/GO/AuPd-Al. Mediante espectroscopía Raman se identifican cambios en la densidad de defectos estructurales, debido probablemente a la interacción de nanohilos de NiFe con láminas de GO, así como una fuerte adhesión entre GO reducido electroquímicamente y las nanoestructuras unidimensionales. Este estudio constituye un paso preliminar en la comprensión de las propiedades del sistema híbrido elegido para diversas potenciales aplicaciones.

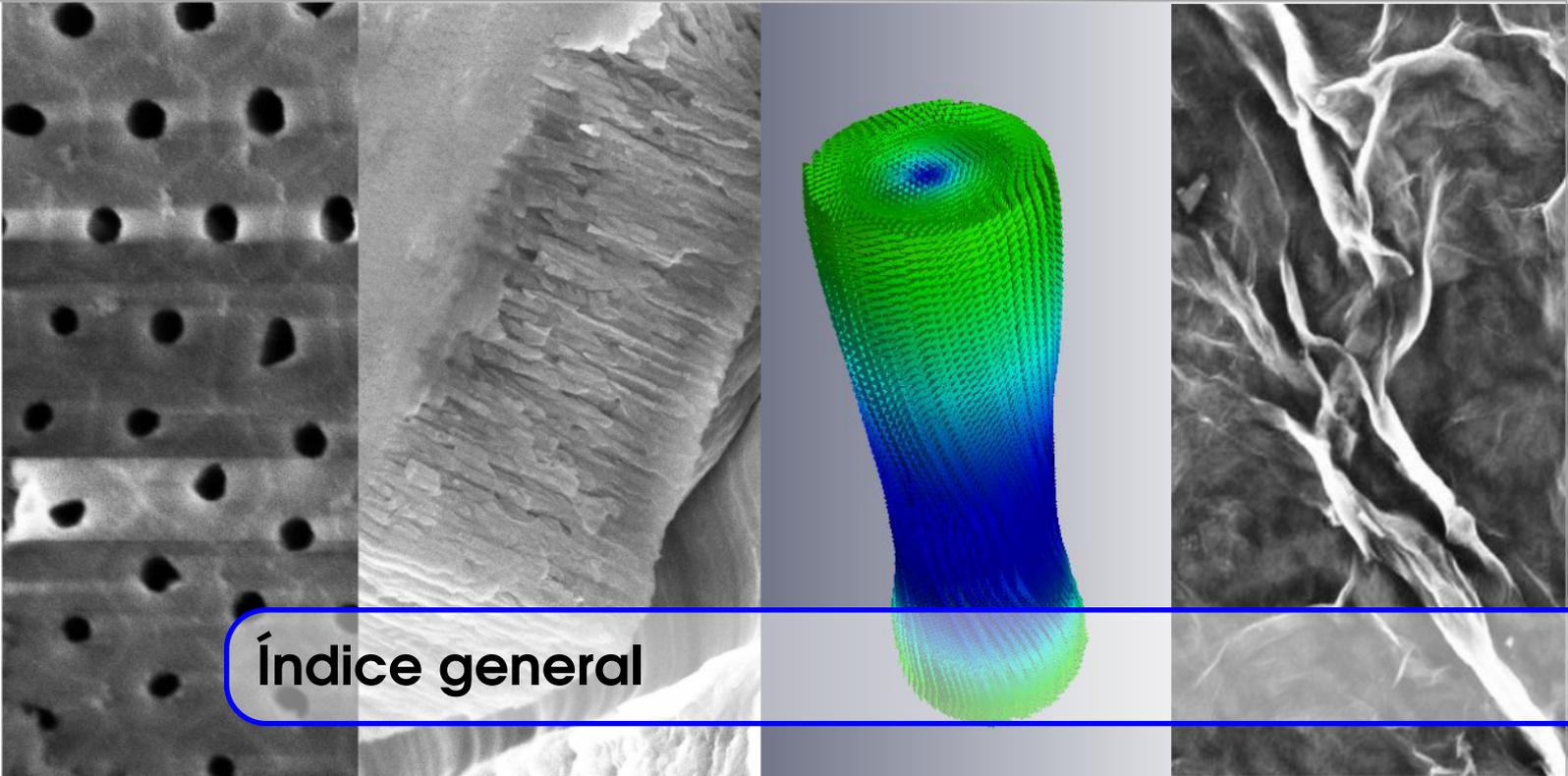
Abstract

In this work we show results on the preparation and characterization of graphene oxide (GO)-based bi-dimensional systems as well as synthesis and simulation of Permalloy ($Ni_{80}Fe_{20}$) unidimensional systems such as nanowires (NHs) and nanotubes (NTs). Likewise an integral study of an hybrid platform constituted by decorations of $Ni_{80}Fe_{20}$ nanowires deposited on GO films is presented.

The main driven force to tackle this topic arises from the potential multifunction of hybrid systems, due to they collect the attributes of their single elements. Nanowires were obtained from alumina porous membranes (AAO) used as templates. Thus, the study was firstly focused on the synthesis and characterization of AAOs, fabricated by two different methods known as double anodization and hard anodization, respectively. The uni-dimensional magnetic structures were grown by AC electrodeposition in the case of nanowires, while for nanotubes the atomic layer deposition technique was employed. In all cases a multi-characterization of the 1D nanostructures was carried out. The morphology was monitored by means of scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Furthermore structural characterization by X-ray diffraction was performed. Magnetic measurements using a vibrating sample magnetometer (VSM) as well as

an angular gradient force magnetometer (AGFM) were also carried out.

One of the most important contributions of this work is the implementation of numerical simulations to predict hysteresis curves as well as the magnetization reversal modes. In fact, the magnetic behavior of Ni₈₀Fe₂₀ nanowires with 40 nm and 100 nm pore diameters were simulated. Ni nanowires were used as a reference to compare their magnetic responses to those obtained for permalloy nanowires. The software OOMMF was used to develop the micromagnetic calculations. Finally, structural, vibrational and electrochemical measurements of the NiFe/GO/AuPd-Al hybrid system was carried out. Raman characterization allowed us to identify changes in the defects density, effect that was assigned to the strong adhesion between NiFe nanowires and the electrochemically reduced GO films. This work contributes to the understanding of the properties exhibited by the chosen hybrid system, which is of interest for technological applications.



Índice general

I	Parte Uno: Introducción y Marco teórico	
1	Introducción	13
1.1	Objetivos Generales	15
1.2	Objetivos Específicos	15
1.3	Estructura de la tesina	15
2	Sistemas de baja dimensionalidad	19
2.1	Plataformas mesoporosas (MAPs)	19
2.1.1	Proceso de formación de alúmina	20
2.2	Sistemas bidimensionales basados en carbono: GO y rGO	22
2.3	Sistemas unidimensionales magnéticos: NHs y NTs	24
2.4	Sistemas híbridos (SHs)	25
3	Simulaciones micromagnéticas	27
3.1	Micromagnetismo numérico: OOMMF	27
3.2	Curvas de histéresis	28
3.3	Modos de reversión magnética en configuraciones cilíndricas	29
II	Parte Dos: Detalles experimentales y de simulación	
4	Detalles experimentales y de simulación	33
4.1	Sistemas de estudio	33

4.2	Técnicas de síntesis de nanoestructuras	33
4.2.1	Anodización en dos pasos	34
4.2.2	Anodización fuerte (Hard anodization)	36
4.2.3	Síntesis de NHs y NTs	38
4.2.4	Fabricación de sistemas híbridos	40
4.3	Técnicas de caracterización	41
4.3.1	Caracterización estructural	41
4.3.2	Caracterización eléctrica y magnética	43
4.3.3	Caracterización electroquímica	45
4.4	Simulaciones micromagnéticas de NHs y NTs	46

III

Parte Tres: Resultados y Conclusiones

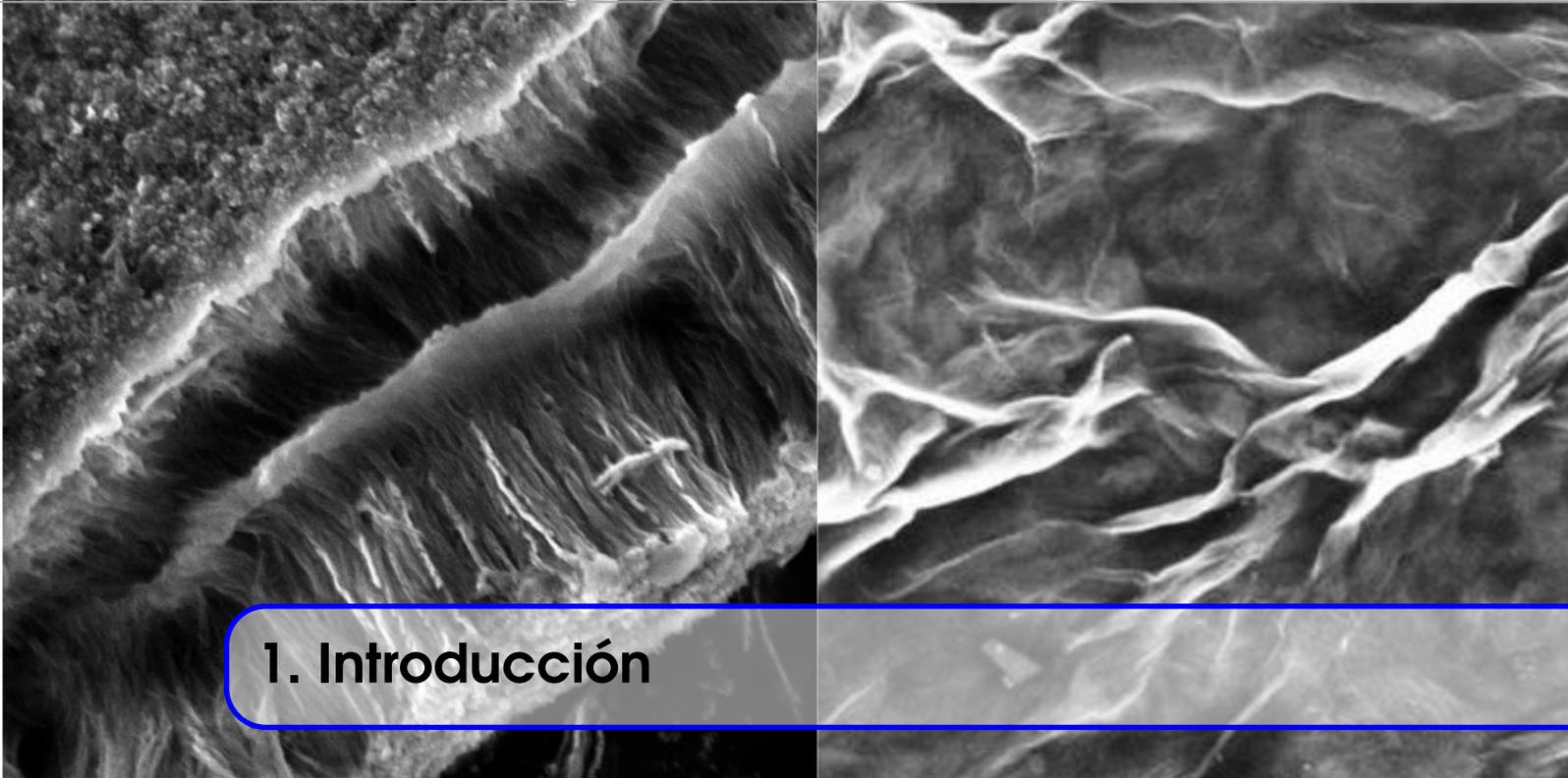
5	Síntesis y caracterización de MAPs	51
5.1	MAPs sintetizadas por doble anodizado	51
5.2	MAPs sintetizadas por anodización fuerte (Hard Anodization)	57
5.3	Conclusiones	59
6	Recubrimientos basados en GO y rGO	61
6.1	Caracterización estructural	61
6.2	Caracterización vibracional	64
6.3	Caracterización electroquímica	64
6.4	Caracterización eléctrica y magnética	65
6.5	Conclusiones	67
7	Nanoestructuras 1D de $Ni_{80}Fe_{20}$	69
7.1	NHs de NiFe	69
7.2	NTs de NiFe	73
7.3	Conclusiones	74
8	Simulación micromagnética de sistemas 1D	75
8.1	Curvas de histéresis	75
8.2	Modos de reversión de $Ni_{80}Fe_{20}$ vs Ni	82
8.2.1	Nanohilos de 40 nm de diámetro	82
8.2.2	Nanohilos de 100 nm de diámetro	83
8.3	Conclusiones	86
9	Sistema híbrido: NiFe/GO/AuPd	87
9.1	Conclusiones	90
10	Conclusiones generales	91

11	Anexos	97
11.1	GO/rGO sobre MAP	97
11.2	Mediciones extras	98
11.3	Ejemplo de archivo .mif NH NiFe	98
11.4	Manual Hard Anodization	101
12	Proyecciones y nuevas ideas	107
13	Trabajos presentados y pasantías	109
14	Bibliografía	111
	Libros	111
	Artículos	111



Parte Uno: Introducción y Marco teórico

1	Introducción	13
1.1	Objetivos Generales	
1.2	Objetivos Específicos	
1.3	Estructura de la tesina	
2	Sistemas de baja dimensionalidad ...	19
2.1	Plataformas mesoporosas (MAPs)	
2.2	Sistemas bidimensionales basados en carbono: GO y rGO	
2.3	Sistemas unidimensionales magnéticos: NHs y NTs	
2.4	Sistemas híbridos (SHs)	
3	Simulaciones micromagnéticas	27
3.1	Micromagnetismo numérico: OOMMF	
3.2	Curvas de histéresis	
3.3	Modos de reversión magnética en configuraciones cilíndricas	



1. Introducción

El descubrimiento de novedosos fenómenos físicos asociados a la baja dimensionalidad de los materiales ha promovido un creciente interés por la fabricación de una nueva generación de dispositivos con alto impacto tecnológico en espintrónica, medicina, remediación ambiental, etc. ([ZLL15], [CFL12]). Así, los llamados nanomateriales, se han convertido en sistemas paradigmáticos no sólo para estudios fundamentales en ciencia básica, como por ejemplo la exhibición la magnetorresistencia gigante en función de la temperatura, sino también en ciencia aplicada para el desarrollo de materiales híbridos multifuncionales. Estos sistemas híbridos sobresalen porque sus propiedades finales resultan de la suma de las propiedades individuales de los materiales constitutivos, lo cual les confiere gran versatilidad, mayor potencialidad de aplicación y adaptabilidad, así como un amplio margen de control de propiedades ([Lon+14], [Zhu+14], [Sri+15], [Zha+14] y [Liu+11b]).

Uno de los elementos más promisorios para la fabricación de sistemas híbridos es el carbono en sus distintas formas alotrópicas cero-(0D), uni- (1D) y bidimensionales (2D), es decir, fullerenos, nanotubos y grafeno, respectivamente, así como otros compuestos derivados del grafeno, tales como óxido de grafeno (GO, del inglés *graphene oxide*) y óxido de grafeno reducido (rGO, del inglés *reduced graphene oxide*). Esto es debido no sólo a las extraordinarias propiedades mecánicas ([Yu+00],[TEG96]), eléctricas [Fló+16]; y térmicas [SA08], que dichos materiales exhiben, sino también a aquellas que se encuentran en actual discusión, tales como su respuesta magnética [Zho+11], y su efecto antibacteriano [He+15]. Así por ejemplo, la búsqueda de nuevos imanes basados en el carbono para usos prácticos debe considerar si tales materiales son no-corrosivos, biocompatibles y estables magnéticamente a temperatura ambiente [Aba+09]. Los primeros estudios concluían que el ferromagnetismo no podría existir en materiales carbonosos, donde la interacción de electrones desapareados es despreciable. Sin embargo, numerosos experimentos realizados

en las últimas décadas dan cuenta del fenómeno DIM (del inglés, *defect induced magnetism*) en sistemas basados en el carbono, el cual es observado cuando existe una configuración con estados ferromagnéticos locales, inducido sólo por la presencia de defectos estructurales generados en grafito puro [HE02] y grafeno ([Esq+03], [Esq+02] y [ÁB15]). Además de esta ruta para obtener carbono magnético, existe un creciente esfuerzo de la comunidad científica por investigar otras formas de crear y controlar el magnetismo en los materiales basados en carbono, utilizando estrategias de funcionalización de grafeno, GO y rGO con nanoestructuras de Fe, Ni y Co y/o sus aleaciones, con el propósito de obtener nuevos materiales híbridos a partir de sendos sistemas ensamblados ([Zhu+14], [Lon+14], [Zhu+14], [Sri+15]).

Entre las estructuras magnéticas que han cobrado relevancia en el campo de las tecnologías emergentes se encuentran los sistemas unidimensionales, tales como nanohilos (NHs) y nanotubos (NTs) de Fe, Ni, Co y sus respectivas aleaciones ([Tej+14], [Viq+15]). Esto se debe a las prometedoras aplicaciones que se vislumbran a partir de las propiedades que los sistemas unidimensionales confinados exhiben cuando su tamaño es comparable a la longitud de difusión del spin o al ancho de una pared de dominio ferromagnético. En efecto, estos sistemas confinados poseen estados electrónicos localizados, bandas más angostas y elevadas densidades de estados, que dan origen a propiedades diferentes a las que se manifiestan a escalas macroscópicas. Asimismo, resulta de interés fundamental comprender el efecto de la geometría y el tamaño sobre las propiedades magnéticas de los nanohilos y nanotubos confinados. Una herramienta robusta para lograr esta comprensión se basa en cálculos analíticos y simulaciones micromagnéticas. Entre los programas numéricos capaces de simular curvas de histéresis y predecir, además, modos de reversión de la magnetización de sistemas cilíndricos en función del material y geometría, se encuentra OOMMF (del inglés, *Object Oriented Micromagnetic Framework*). En el presente trabajo, se ha implementado el uso de OOMMF para profundizar el conocimiento sobre los NHs y NTs sintetizados experimentalmente.

Cuando los NHs y NTs mencionados anteriormente se organizan en arreglos regulares, se agregan efectos de proximidad y ordenamiento, por lo que las propiedades del conjunto macroscópico se vuelven sensibles a la configuración geométrica. Estos fenómenos a escalas atómicas que caracterizan a los sistemas unidimensionales magnéticos, abren un amplio abanico de posibilidades para la construcción de dispositivos destinados a almacenamiento ultra-denso de información, llaves magnéticas, biosensores, entre otros. Las plataformas nanoestructuradas basadas en membranas de alúmina porosas (MAPs) constituyen una de las alternativas más versátiles, reproducibles, de bajo costo, y principalmente, eficientes para obtener sistemas unidimensionales con ordenamiento de largo alcance [Sul08]. Entre los posibles procesos para la fabricación de óxidos porosos, la anodización en dos pasos y la anodización fuerte (HA, del inglés *Hard Anodization*) han cobrado interés científico en el campo de la nanociencia, por sus potenciales aplicaciones en la síntesis de nuevos materiales. Así, la anodización es un método que ha sido empleado en numerosos estudios para la modificación de superficies, humectación de plantillas, desarrollo de máscaras, entre otros fines [Can15]. Durante este proceso, se utiliza un material como ánodo y otro como cátodo, sumergidos en una solución electrolítica, los cuales se encuentran conectados a una fuente de corriente continua. Cuando el ánodo consiste en un sustrato de aluminio, en determinadas condiciones controladas, la anodización puede dar lugar a la formación de membranas de alúmina porosa

(MAP), Al_2O_3 [Sul08]. En este sentido, el grupo de Ciencia de Materiales (GCM) de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (Universidad Nacional de Córdoba), ha adquirido vasta experiencia en la síntesis de membranas de alúmina porosa obtenidas a partir de aluminio ultrapuro y de baja pureza, mediante un anodizado en dos pasos ([Men15], [Can15]). Por su parte, el Grupo de Nanomagnetismo del CEDENNA, ha acumulado una reconocida trayectoria en la síntesis de plantillas de alúmina mesoporosa utilizando anodización fuerte [Ale13]. Una pasantía de investigación realizada en el grupo de investigación de Nanomagnetismo de la Universidad de Santiago de Chile (USACH), a cargo del Prof. Juan Escrig, permitió no sólo adquirir el conocimiento y funcionamiento del método de Anodización Fuerte, con el propósito de implementarlo en el Grupo de Ciencia de Materiales, sino también adquirir las bases conceptuales para el empleo de OOMMF. Los resultados obtenidos durante el intercambio científico con el grupo chileno dan cuenta de la fructífera colaboración gestada en el marco de la presente tesina.

1.1 Objetivos Generales

Este trabajo persigue el objetivo general de abordar el estudio de las propiedades exhibidas por sistemas híbridos basados en el carbono con decoraciones magnéticas, de interés por sus proyecciones en distintas aplicaciones.

Al mismo tiempo, se busca fortalecer la amplia trayectoria existente en el GCM sobre síntesis de nanohilos magnéticos, a través de la implementación de métodos de simulaciones micromagnéticas. Esta herramienta permitirá analizar los mecanismos de reversión de la magnetización de nanohilos de permalloy enriquecidos en Ni.

1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar membranas de alúmina porosa obtenidas mediante los procesos de doble anodizado y anodización fuerte (HA).
- Funcionalizar y caracterizar (estructural, eléctrica, magnética y electroquímicamente) láminas de GO (rGO) depositados sobre sustratos conductores de Al recubierto con AuPd.
- Sintetizar y caracterizar (estructural, magnética y electroquímicamente) sistemas 1D de $Ni_{80}Fe_{20}$ obtenidos por electrodeposición AC y ALD a partir de MAPs.
- Implementar métodos numéricos (OOMMF) para la simulación de las curvas de histéresis de los sistemas estudiados y el análisis de los mecanismos de reversión de la magnetización.
- Funcionalizar y caracterizar estructural y electroquímicamente el sistema híbrido formado por nanohilos de $Ni_{80}Fe_{20}$ sobre GO/AuPd/Al.

1.3 Estructura de la tesina

El presente trabajo ha sido organizado de la siguiente manera:

Parte Uno: Introducción y Marco teórico

Capítulo 1: Introducción

Capítulo 2: Sistemas de baja dimensionalidad

Se describen los procesos físico-químicos involucrados en la formación del óxido de aluminio mesoporoso, tanto por doble anodizado como por anodizado fuerte. Se introducen las principales propiedades del sistema 2D formado por láminas de óxido de grafeno y de óxido de grafeno reducido, así como su relevancia en la actualidad. Se detallan las características de los sistemas 1D de permalloy y su interés en la Nanociencia. Finalmente, se presentan algunos ejemplos sobre la importancia de los sistemas híbridos para diversas aplicaciones nanotecnológicas.

Capítulo 3: Simulaciones micromagnéticas

Se describe el programa de simulación numérica OOMMF, introduciendo algunos detalles relacionados a la obtención de curvas de histéresis y modos de reversión de la magnetización para configuraciones cilíndricas.

Parte Dos: Detalles experimentales y de simulación de los distintos sistemas

Capítulo 4: Detalles experimentales y de simulación

Se detallan los sistemas estudiados, los métodos de preparación de muestras y de síntesis. Asimismo, se enumeran las técnicas utilizadas para la caracterización estructural, eléctrica, magnética y electroquímica, así como los detalles de diseño de las simulaciones micromagnéticas.

Parte Tres: Resultados y Conclusiones

Capítulo 5: Síntesis y caracterización de MAPs

Se muestran los resultados de síntesis y caracterización de membranas de alúmina obtenidas a partir de un anodizado de dos pasos, con dos diámetros iniciales de poros (20 nm y 40 nm), empleando aluminio de distintas purzas. También se muestran los resultados de MAPs obtenidos por anodización fuerte de Al de alta pureza, con diámetros de poros de 100 nm.

Capítulo 6: Recubrimientos basados en GO y rGO

Se presentan los resultados de caracterización morfológica, topográfica, vibracional, eléctrica-magnética y electroquímica de los sistemas formados por láminas de GO y rGO sobre sustratos planos conductores de AuPd/Al.

Capítulo 7: Nanoestructuras 1D de $Ni_{80}Fe_{20}$

Se muestran los resultados de síntesis y caracterización estructural y magnética de nanohilos de permalloy enriquecido en Ni, obtenidos por electrodeposición AC. Se muestra un ejemplo de NTs de NiFe sintetizados por el método ALD en MAPs.

Capítulo 8: Simulación micromagnética de sistemas 1D

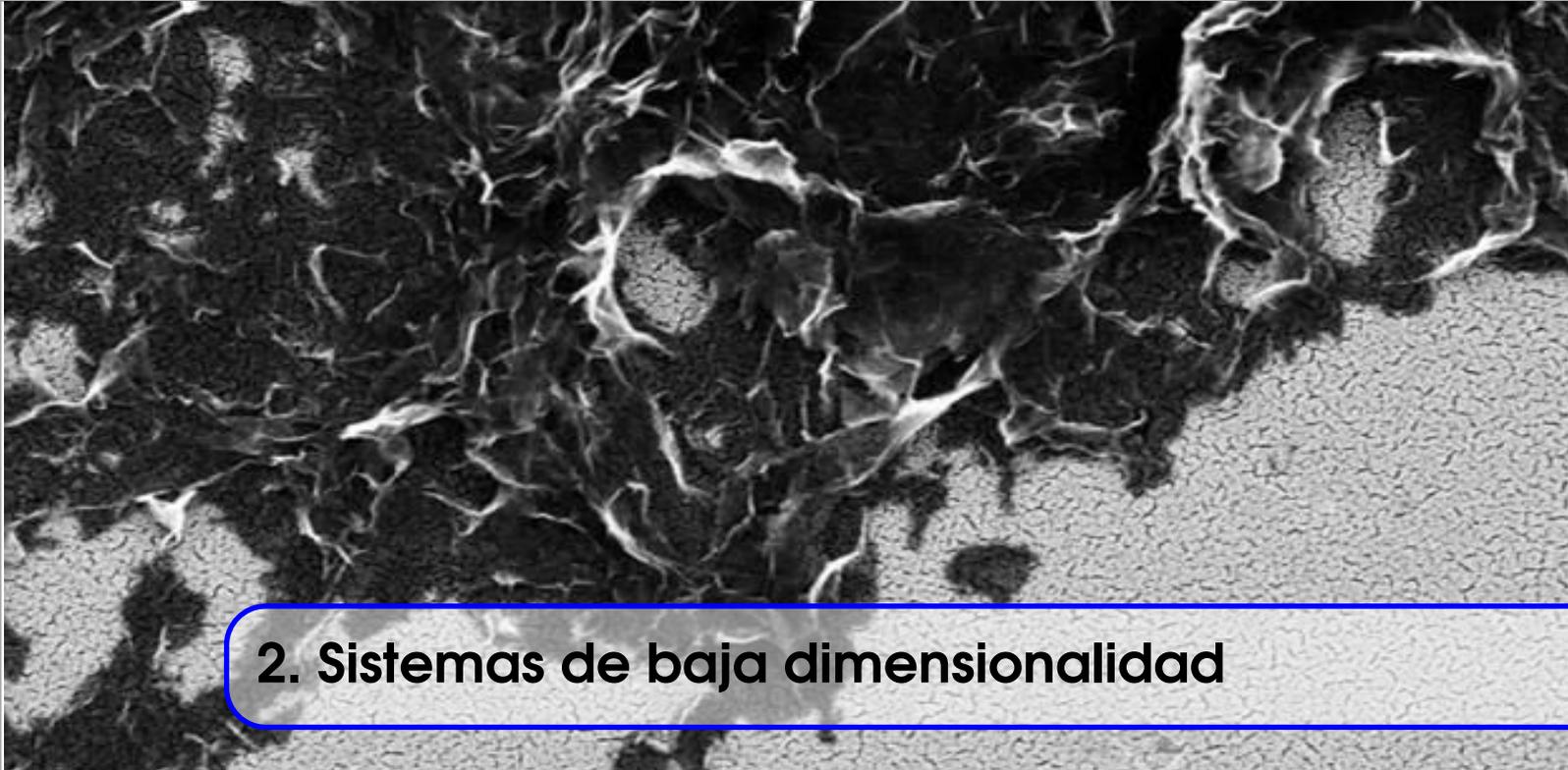
Se presentan los resultados obtenidos mediante la simulación y se realiza un análisis de los mismos, indagando en los procesos que tienen lugar para revertir la magnetización y destacando los valores significativos en las curvas de histéresis teniendo en cuenta la variación angular del campo aplicado.

Capítulo 9: Sistema híbrido- NiFe/GO/AuPd

Se exhiben los resultados de caracterización electroquímica, estructural y vibracional del material híbrido formado por NiFe/GO/AuPd/Al.

Capítulo 10: Conclusiones

Finalmente se exponen las Conclusiones generales y Proyecciones derivadas del presente trabajo.



2. Sistemas de baja dimensionalidad

2.1 Plataformas mesoporosas (MAPs)

En los últimos años se han realizado considerables esfuerzos para desarrollar métodos de preparación de nano-objetos pseudo-unidimensionales con diámetros bien definidos y homogéneos ([Lee+06], [Baj+13]). Esto se debe a que los efectos de confinamiento, que por su naturaleza dependen de la geometría, son fuertemente afectados por las irregularidades estructurales. Resulta entonces de interés explorar métodos que permiten realizar cambios de manera controlada en los diámetros de sistemas unidimensionales, tales como nanotubos y nanoalambres magnéticos ([LPE12], [Viq+15]). En este sentido, las membranas de alúmina porosa (MAPs) han demostrado ser materiales de gran versatilidad, siendo empleadas principalmente como moldes para la fabricación de un vasto rango de nanoestructuras. Además, las MAPs también ofician de plataformas rugosas para estudios de adhesión cuando se las recubre con distintos compuestos [Fab17].

Las membranas pueden fabricarse siguiendo el principio de “Bottom-Up” que consiste en el autoensamblado de pequeñas entidades como átomos o moléculas, acopladas de forma inducida mediante un control de interacciones físico-químicas para dar lugar a una estructura de escala nanométrica [Shi03]. Para lograr una membrana de poros nanométricos geoméricamente ordenados, en la cual se puedan controlar tanto el diámetro como la profundidad de los mismos, son fundamentales dos procesos electroquímicos:

1. el electropulido: que se utiliza para reducir la rugosidad de la superficie mediante procesos de oxidación y disolución anódica, es esencial ya que permite partir de una superficie lo más plana posible para lograr un arreglo geométrico uniforme [Rah+08]. Una cuestión a tener en cuenta es la concentración del electrolito, ya que esto condiciona la calidad de electropulido obtenido [Pou+12].
2. la anodización: hace referencia al crecimiento de películas de óxido mediante la polarización

anódica sobre la superficie del electrodo, que en este caso es el aluminio. Como mencionamos en la introducción, en este proceso se utiliza un material como ánodo y otro como cátodo, conectados a una fuente de potencial constante, sumergidos en una solución electrolítica o solución iónica. El polo negativo de la fuente está conectado al ánodo, lo que le otorga la capacidad de entregar electrones. A su vez, el polo positivo, está conectado al cátodo que, por esto, recibe los electrones que entrega el ánodo de manera tal que se genera una reacción de oxidación sobre el aluminio formando sobre el mismo una película de alúmina (óxido de aluminio Al_2O_3).

2.1.1 Proceso de formación de alúmina

De todos los modelos que explican la formación de óxidos porosos a partir de aluminio, el de disolución asistida por campo (FAD) es el más aceptado [Sul08]. En este modelo la energía de activación para el salto de iones depende del campo eléctrico [Loh93]. El mismo promueve una serie de reacciones químicas que, a expensas del aluminio, dan lugar al crecimiento de poros. Dichas reacciones tienen lugar en dos interfaces: entre metal-óxido y óxido-electrolito (o/e). En la primera interfaz se ioniza el átomo de Al a Al^{3+} y recibe el oxígeno ionizado proveniente del electrolito para generar el óxido de aluminio de la capa barrera.



Debido al campo eléctrico en dirección a la interface (o/e), otros cationes de Al^{3+} atraviesan la capa barrera de alúmina y sufren alguno de estos dos procesos: o bien son completados con los aniones procedentes del electrolito (sulfatos, oxalatos o fosfatos, según el caso), o forman hidróxido de aluminio (ya que reaccionan con aniones OH^-), que posteriormente se hidrolizan formando alúmina en la interface (o/e).



En la interface (o/e) se lleva a cabo la disolución de la alúmina por medio del ácido electrolítico. Esta reacción, descrita en la ecuación 2.4, es de naturaleza química, pero la acción que el campo ejerce sobre ella polarizando los enlaces Al-O es la que permite la disolución asistida.



El proceso de anodización no es único, cuando se realiza en dos etapas, se denomina doble anodizado. [MF95]. Este consta de una primera etapa de anodizado, luego de la cual se desarrolla un

proceso intermedio de eliminación de la capa de óxido generada durante el mismo, a continuación se realiza una segunda anodización que da como resultado una membrana con un ordenamiento mayor. En la figura 2.1 se muestra un esquema del aluminio, antes y después del proceso de anodizado.

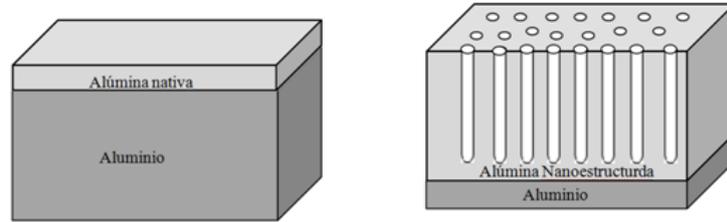


Figura 2.1: Esquema de la estructura del aluminio antes y después del proceso de anodizado.

Otro proceso de anodizado es el de anodización fuerte (HA por sus siglas en inglés), el cual requiere bajas temperaturas y altas densidades de corrientes. Se ha visto que para obtener poros equiespaciados con diámetros homogéneos es necesario trabajar con voltajes de 100 - 140 V, usando ácido oxálico como electrolito ([Veg+12], [Ale13], [Lee+06]).

Parámetros tales como el diámetro de poro D_p , la distancia interporo D_{int} , la porosidad P y la altura de la membrana H , dependen del tipo de proceso de anodizado utilizado y del voltaje de trabajo. En la tabla 2.1 se muestra un resumen de los parámetros característicos de una membrana de alúmina porosa.

Características	Doble anodizado	Anodización Hard
Diámetro de poro [Lee+06]	$D_p^{DA} = C_p^{DA} \cdot V \approx V0,9nm/V$	$D_p^{HA} = C_p^{HA} \cdot V \approx V0,4nm/V$
Distancia inter-poro [Lee+06]	$D_{int} = [C_p + t_{barrera}C_{pared}] \cdot V$ Donde $C_{pared} \cdot V$ y $t_{barrera}C_{pared} \cdot V$ representan la dependencia con el diámetro de poro ($D_p = C_{pared} \cdot V$) y el espesor de la capa barrera ($T = t_{barrera}C_{pared} \cdot V$) y dependen del rango de voltaje y del ácido con que se trabaje	
	$t_{barrera}^{DA} = 1,3nm/V$ es la tasa de crecimiento del espesor de la capa barrera	$t_{barrera}^{HA} = 1,0nm/V$ que es 20% menor que en el doble anodizado
Altura de la membrana ([PM95], [Hec88])	$h_{xido}^{DA} = k \cdot i \cdot t$ Donde $k = 3,09 \times 10^{-6} cm^3 / (mA \cdot min)$ e i es la densidad de corriente.	$h_{xido}^{HA} \sim 50 - 100 \mu m/h$
Porosidad ([Lee+06], [Nie+02])	$P^{DA} \sim 10\%$	$P^{HA} \sim 3\%$

Tabla 2.1: Parámetros de las MAPs

Como hemos explicado previamente, las membranas de alúmina obtenidas mediante cualquiera de estas dos técnicas pueden utilizarse no sólo como plataforma para la fabricación de sistemas unidimensionales, como nanohilos (NHs) y nanotubos (NTs) de distintos materiales, sino también

como plataformas rugosas de recubrimientos carbonosos¹. En particular, resulta interesante la fabricación de NHs y NTs magnéticos para poder comparar sus propiedades con las del C, que es diamagnético, formando sistemas híbridos. Así, para poder comprender las propiedades del nuevo material compuesto, deben estudiarse en primer lugar las de cada compuesto por separado. A continuación se describen los sistemas basados en el carbono abordados en este trabajo: GO y rGO.

2.2 Sistemas bidimensionales basados en carbono: GO y rGO

Los materiales de baja dimensionalidad basados en carbono, tales como fullerenos, nanotubos y grafeno, han llamado la atención debido principalmente a las excepcionales propiedades electrónicas [Nov+04], ópticas [Nov+05], mecánicas ([Yu+00],[TEG96]), térmicas [SA08], magnéticas [Aba+09], electrocatalíticas [Fló+16]; y por su potencialidad para ser utilizados en distintas aplicaciones([Riv+07], [Sal+10]). En efecto, hasta hace poco tiempo, se pensaba que era imposible encontrar un material bidimensional que resultara estable. Sin embargo, en la última década, se ha encontrado toda una familia de materiales con este atributo. El primero de ellos en descubrirse fue el grafeno, aislado en 2004 por Konstantin Novoselov y André K. Geim de la Universidad de Manchester, quienes recibieron el premio Nobel en Física en 2010.

El grafeno, definido como una capa bidimensional de grafito, resulta muchas veces de difícil manipulación o involucra procesos de síntesis que implican el empleo de métodos sofisticados. Por esta razón, se han explorado numerosas alternativas para incorporar este material en distintas formas, además de las puras, tales como los óxidos de grafeno (GO) y los óxidos de grafeno reducido (rGO).

El GO se obtiene, como su nombre lo indica, de la oxidación del grafeno o del grafito (figura 2.2) lo que genera defectos estructurales y grupos funcionales tales como: hidróxido, ceto, carboxilo, fenol y/o epóxidos. Estos procesos provocan un cambio en la hibridación de sp^2 a sp^3 ([Ler+98], [SBD05]). Por otra parte el producto de esta oxidación depende del método de síntesis, ya que esto influye en la cantidad de oxígeno absorbida.

Como también lo indica la figura 2.2, cuando el GO es reducido por alguna de las vías posibles (química, óptica o térmica [Sal+10], [Pha+12], [Ren+12], [Pei+10]), se obtiene rGO. En la figura 2.3 se muestran las estructuras moleculares que representan a cada uno de estos sistemas. El GO es de gran interés no solo porque puede reducirse para obtener rGO, sino también por sus propiedades, en cierto punto antagónicas con el mismo [Geo+16], como ser:

Óxido de grafeno:

- A igual espesor de recubrimiento de GO y rGO, éste último es más oscuro, esto permite diferenciarlos ópticamente.
- Es hidrofílico, por lo tanto, soluble en agua.
- Posee una conductividad eléctrica muy baja, lo que lo hace aislante o semiconductor dependiendo del grado de oxidación ([Jun+08], [Pei+10]). Esto lo sitúa como candidato para aplicaciones en capacitores ([Zhu+11], [Mur+12]), soporte para catálisis de metales ([Hu+17],

¹El estudio de la utilización de MAPs como sustrato rugoso se realizó en el marco de un trabajo en colaboración que se muestra en el apartado de trabajos presentados en congresos.

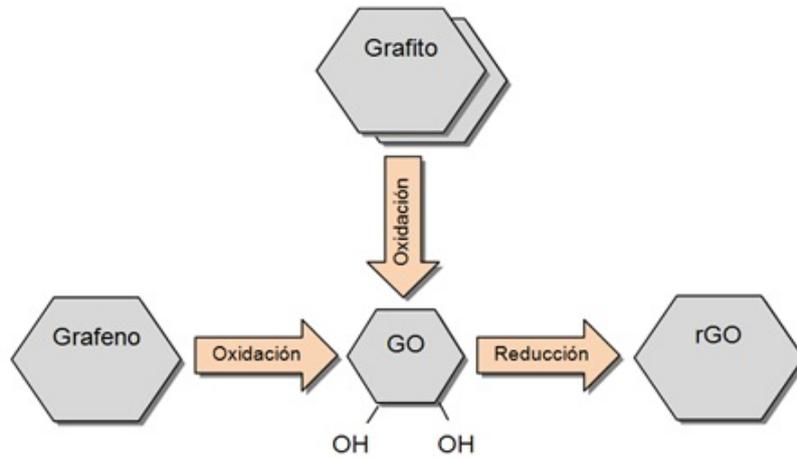


Figura 2.2: Esquema del proceso de oxidación/reducción

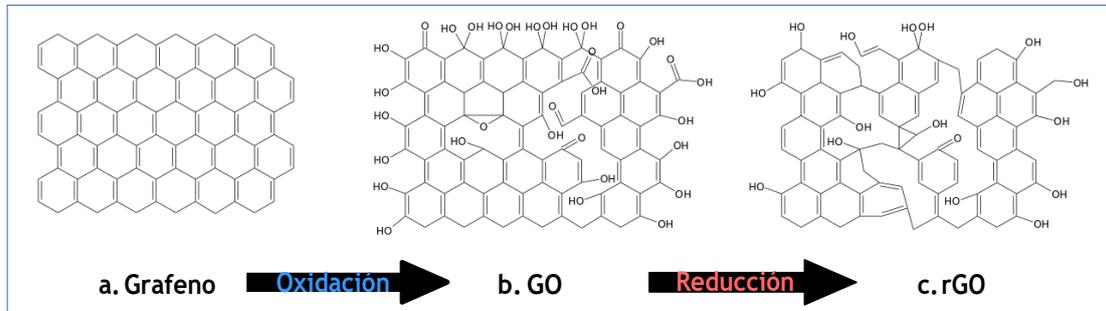


Figura 2.3: a. Estructura molecular de Grafeno, b. Estructura de GO y c. Estructura de rGO. No se debe pensar en éstas últimas dos como estructuras planas. [Fab17]

[Roy+15]), etc.

- Es candidato para aplicaciones biomédicas por ser antibacterial ([He+15], [Liu+11a] y [Xue+16]), antimicrobiano [Per+15] y biocompatible ([Zha+11], [Liu+10]).
- Se encuentra en estudio su potencial magnetorresistencia (MR) gigante en función de la temperatura. En efecto, recientes reportes han mostrado que algunos alótropos del carbono pueden exhibir MR. La magnetorresistencia es un fenómeno que tiene lugar cuando aplicamos un campo magnético a una muestra que posee sus espines polarizados. Este efecto depende de la relación entre el flujo de electrones con una dada orientación de espín en la muestra (up/down) y la magnetización M . En sí, esta cualidad se manifiesta como un cambio en la resistencia de un material cuando sobre él se aplica un campo magnético y fue observado por primera vez por Baibich en superredes de Fe separadas por Cr [Bai+88]. $MR = \frac{R_H - R_0}{R_0}$ donde R_H es la resistencia con campo aplicado y R_0 sin [Gui09]. Algunos autores reportaron un peculiar comportamiento para la MR en el grafeno con distintos grados de defectos [Zho+11]. Se ha visto que si el grado de defectos es bajo, entonces la pendiente de la MR en función del campo aplicado es positiva, mientras que si el número de defectos aumenta la pendiente se

va tornando cada vez menor hasta volverse negativa [Zho+11]. Este comportamiento podría tener dos explicaciones: la primera es clásica, propuesta por Perish Littlewood quien atribuye este fenómeno al desorden y la inhomogeneidad del material. La segunda, es cuántica y supone que este comportamiento podría ser atribuido a fluctuaciones en el movimiento de las cargas y no así a la temperatura, ya que de acuerdo a lo planteado por Abrikosov, el cambio en la temperatura puede producir un cambio en la magnitud de la MR, pero no así en su signo y forma de curva.

En cambio el rGO:

- Tiene una conductividad alta ([Jun+08], [Pei+10]). Por ejemplo, los films de GO reducidos químicamente en acidohidroiónico tienen una conductividad eléctrica de 298 S/cm.
- Es hidrofóbico, por lo que hay que utilizar solventes distintos de agua (muchos de ellos son compuestos orgánicos) o funcionalizar el sustrato sobre el cual se lo desea depositar para posibilitar la adherencia.

Por estos atributos, el rGO es un material apropiado para: la construcción de celdas solares [Yin+10], material absorbente de microondas [Wan+11], sensores [FLW17], etc.

Resulta entonces interesante analizar cómo estos elementos modifican las propiedades eléctricas de sustratos conductores, donde es de esperarse que el GO disminuya la conductividad y el rGO la aumente [CFL12]. La caracterización del comportamiento estructural del GO y rGO, grado de adhesión y estabilidad de recubrimientos juega un papel importante a la hora de diseñar sistemas híbridos.

2.3 Sistemas unidimensionales magnéticos: NHs y NTs

Los NHs y NTs son en sí mismos prometedores ya que su estudio permite entender más acerca de los modos de reversión de la magnetización y los procesos de interacción magnética en sistemas de baja dimensionalidad. Estas estructuras han demostrado tener propiedades interesantes en distintos campos de aplicaciones como: sistemas de grabación magnética, materiales biomédicos, sensores, etc ([Ara+14], [Wen+13], [Hon+08] y [KM02]). En la figura 2.4 se puede observar una micrografía de este tipo de estructuras cuando están contenidas dentro de un molde de alúmina nanoporosa.

En estos sistemas la anisotropía de forma juega un rol fundamental debido a la gran relación de aspecto que presentan, ya que poseen un eje mucho mayor que los otros dos. Esto, por lo tanto, afecta las propiedades magnéticas de la muestra, haciendo que dependan de la dirección en la que uno aplica el campo con respecto al eje de fácil magnetización (eje del cilindro \hat{z}). Una forma de estudiar estos procesos es mediante simulaciones numéricas de micromagnetismo en sistemas 1D, siendo el Object Oriented Micromagnetic Framework (OOMMF) uno de los programas capaces de simular estos sistemas.

Algunos autores han reportado mediciones en nanohilos magnéticos que evidencian la importancia de la nucleación y propagación de las paredes de dominio durante el proceso de reversión de la magnetización [Tho+06]. Para que estos nanohilos puedan ser usados en dispositivos electrónicos, deben ser capaces de invertir su magnetización en forma rápida [CP05], mediante el movimiento

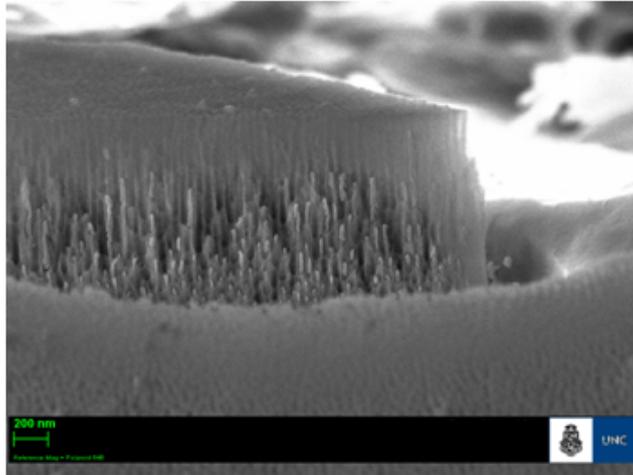


Figura 2.4: Micrografía SEM de NHs de NiFe.

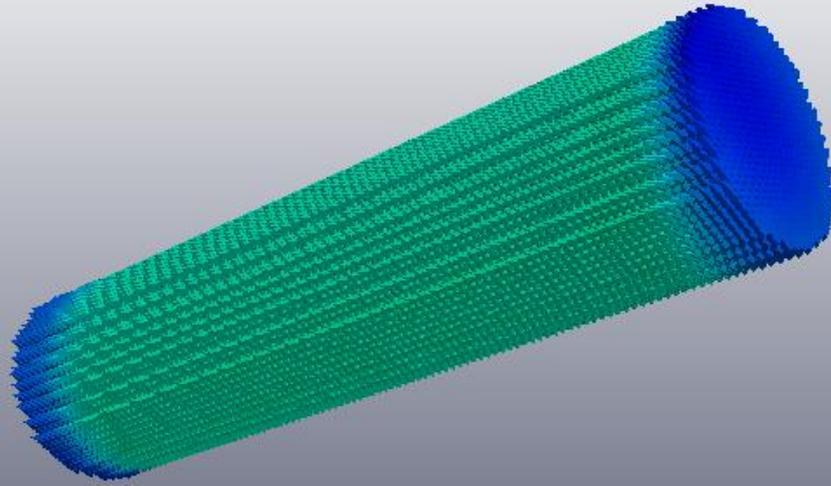
de paredes de dominio. Así, se puede considerar la dirección de la magnetización de un dominio magnético como un 0 o un 1, simulando un sistema binario. De esta forma, se puede interpretar a la pared de dominio como un borde móvil entre bits de datos, convirtiendo de esta forma a los nanohilos en un medio físico de transporte de información. Entre las nanoestructuras candidatas para estas potenciales aplicaciones se encuentra el permalloy, uno de los sistemas de estudio propuesto en este trabajo.

El permalloy ($Ni_{80}Fe_{20}$) es una de las aleaciones magnéticamente blandas más utilizadas, tanto en física básica como aplicada en sensores y dispositivos. Esto es debido fundamentalmente a que, además de ser magnéticamente muy blando, su magnetostricción es casi nula, lo que facilita su integración en distintos dispositivos. Además, su alto contenido en Ni proporciona a la aleación una excelente resistencia a la corrosión. Por todo ello, el permalloy ha sido utilizado en cabezas grabadoras de sistemas de grabación magnética, en microinductores y en numerosos tipos de sensores magnéticos. Con el impulso de la nanotecnología se ha visto que el permalloy juega un papel muy relevante en aplicaciones de espintrónica, en el desarrollo de nanodispositivos relacionados con la grabación magnética como por ejemplo: las memorias magnéticas race-track o la lógica con dominios magnéticos, entre otros.

2.4 Sistemas híbridos (SHs)

Uno de los grandes desafíos científicos actuales en el campo de los materiales es inducir magnetismo en el grafeno y sus compuestos, bien introduciendo defectos en su estructura para provocar el fenómeno DIM, o bien dopándolo con átomos diferentes al carbono. Además de las múltiples propiedades del GO y rGO, ya descritas en capítulos anteriores, existe un potencial adicional ligado al desarrollo de dispositivos electrónicos, con aplicaciones que van desde el almacenamiento de energía en “superbaterías” a la fabricación de pantallas y dispositivos más flexibles. Sin embargo, en campos como la espintrónica, base de la grabación magnética y la tecnología de discos duros, la ausencia de magnetismo del grafeno y sus derivados significa de alguna manera, y enfocado en estas posibles aplicaciones, un obstáculo.

Recientemente, algunos autores han propuesto el desarrollo de nuevos materiales conformados por la unión de moléculas magnéticas, que contienen cuatro átomos de hierro, a una lámina de grafeno [Cer+16]. Los autores han demostrado que existe una interacción importante entre ambos componentes y señalan que la presencia del grafeno modifica de manera radical el magnetismo de las moléculas. En efecto, los resultados muestran que el grafeno apantalla de manera muy eficiente los espines moleculares de fuentes de ruido tales como vibraciones o campos electromagnéticos. Este fenómeno impacta en la mejora de las propiedades de ambos materiales de cara a su aplicación en tecnologías concretas. Así, por ejemplo, el dopaje de grafeno con moléculas magnéticas puede aproximarse a la fabricación de nuevas memorias o sensores magnéticos. Por otra parte, la protección que el grafeno brinda a los espines puede resultar clave para usar las moléculas como unidades de información, o qubits, de un futuro ordenador cuántico. Una ventaja adicional es que campos eléctricos generados por el grafeno pueden inducir la realización de operaciones cuánticas a velocidades mucho mayores que las accesibles usando campos magnéticos. Otros autores han encontrado que la formación de materiales híbridos basados en óxido de grafeno en interacción con nanoestructuras de NiFe son buenos candidatos para aplicaciones en celdas de combustible y almacenamiento electroquímico de litio [Lon+14].



3. Simulaciones micromagnéticas

3.1 Micromagnetismo numérico: OOMMF

Como ya hemos mencionado, una manera de estudiar los efectos que se producen cuando se aplica un campo a un material magnético es la simulación computacional siendo el Object Oriented Micromagnetic Framework (OOMMF) uno de los programas capaces de simular los sistemas de nuestro interés. El mismo se basa en los conceptos del micromagnetismo, que plantea un procedimiento por el cual la distribución de espines en un FM de tamaño finito se resuelve a partir de primeros principios. Esta teoría sirve para estudiar estructuras que van desde decenas de nanómetros hasta micras. Para esto supone que el módulo de la magnetización permanece constante en toda la muestra, mientras que su dirección sí puede modificarse. Por lo cual podemos asumir que la muestra es un conjunto de diferenciales de volumen dV que poseen una magnetización constante M_s y cuya orientación varía de un diferencial al otro [Ros16]. La elección de este dV es fundamental por motivos que explicaremos más adelante.

La determinación de los estados de equilibrio del vector \mathbf{M} de un FM se realiza minimizando las energías involucradas y considerando a \mathbf{M} una variable continua. Esto conlleva a las denominadas ecuaciones de Brown. Mientras que si deseamos resolver la dinámica del sistema, es decir saber cómo varía la magnetización a través del tiempo cuando se le aplica un campo determinado, tenemos que resolver la ecuación de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG):

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H}_{eff} - \frac{\gamma\alpha}{M_s} \vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_{eff}) \quad (3.1)$$

donde \mathbf{M} es la magnetización, γ la razón giromagnética (que es la constante de proporcionalidad entre el campo magnético efectivo y el torque) y α es el coeficiente de amortiguamiento, que

refleja la rapidez con la que se alinea el vector magnetización con el campo magnético efectivo, representado por H_{eff} , el cual contiene los siguientes términos ([MD07], [Klã+07]):

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{ex} + \vec{H}_d + \vec{H}_a + H_{Zee} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial E}{\partial \vec{M}} \quad (3.2)$$

Siendo H_{ex} el campo de intercambio, H_d el campo desmagnetizante o magnetoestático, H_a el campo de anisotropía y H_{Zee} el campo de Zeeman. Todos estos campos pueden ser expresados como la derivada, respecto al vector magnetización, de una energía (E) con el mismo nombre. Cada una representa lo siguiente:

- Energía de intercambio E_{ex} : surge debido al solapamiento de las funciones de onda de un electrón con las de sus vecinos. Esta energía busca alinear los momentos magnéticos entre ellos (siempre que se hable de materiales FM).
- Energía magnetostática E_d : surge como consecuencia de la interacción entre los momentos magnéticos de la muestra y el campo que es generado por ellos mismos. Esta energía se opone al campo aplicado, es por esto que a veces se le denomina desmagnetizante.
- Energía de anisotropía E_a : en particular la anisotropía de forma se presenta cuando la magnetización de un material tiende a orientarse en una dirección debido a su geometría.
- Energía de Zeeman E_{Zee} : es la que refleja la interacción entre los momentos magnéticos y el campo externo.

Como podemos ver en la ec. 3.2 todas estas energías se encuentran “dentro” del H_{eff} , por lo que también están presentes en la ec. de LLG (3.1) y deben ser tenidas en cuenta a la hora de resolverla.

3.2 Curvas de histéresis

Los parámetros que caracterizan una curva de histéresis se muestran en la figura 3.1 y pueden describirse como:

- Saturación: cuando todos los momentos magnéticos se encuentran alineados en la dirección del campo aplicado se dice que la muestra ha saturado. El valor de la magnetización que se obtiene cuando esto ocurre es el denominado M_s . Según la facilidad de los materiales para alcanzar este valor es que se clasifican en blandos (saturan con campos pequeños) o duros (requieren de grandes campos para saturar). En nuestro caso todas las curvas se encuentran normalizadas al valor de saturación por lo tanto lo que nos interesará es el H_s es decir, el valor del campo para el cual se alcanza la saturación.
- Remanencia: la magnetización de remanencia es aquella que exhibe el material luego de haber saturado si el campo que se le aplica decae a cero. Es decir M_r es la magnetización que tiene la muestra cuando no hay campo aplicado.
- Coercitividad: o campo coercitivo es el campo que debe aplicarse para lograr desmagnetizar la muestra, es decir que no exhiba magnetización alguna en la dirección del campo.

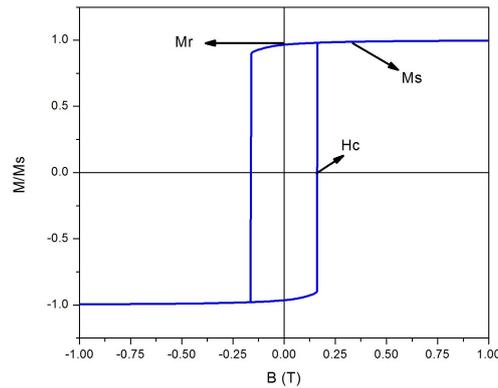


Figura 3.1: Representación gráfica de las características destacadas de un ciclo de histéresis.

3.3 Modos de reversión magnética en configuraciones cilíndricas

Se pueden considerar tres etapas que conforman la reversión magnética [Ros16]:

- Etapa de redireccionamiento: en la cual los momentos magnéticos se orientan en una dirección definida por el eje del hilo y la del campo magnético.
- Etapa de nucleación: en ella se forma la pared de dominio que va a propagarse.
- Etapa de propagación: etapa en la cual la pared de dominio se propaga a lo largo del hilo

Además de esto se ha encontrado que para sistemas con geometría cilíndrica existen fundamentalmente tres tipos de reversión de la magnetización [Esc+08] los cuales se ilustran en el esquema 3.2:

- Transversal o pseudocoherente: En este modo se nuclea y propaga una pared en la cual los dominios se encuentran orientados transversalmente al eje del cilindro.
- Vórtice: En él se nuclea y propaga una pared de dominio en la cual la componente radial de M_s es cero.
- Rotación Coherente: en él todos los momentos magnéticos giran al mismo tiempo.

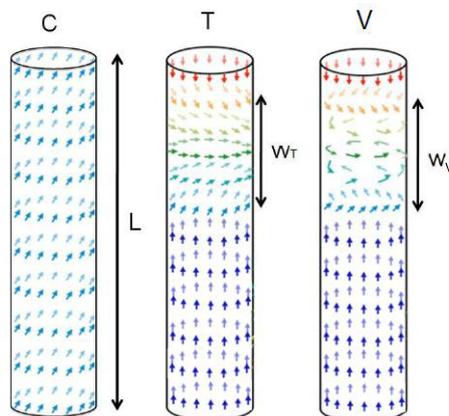
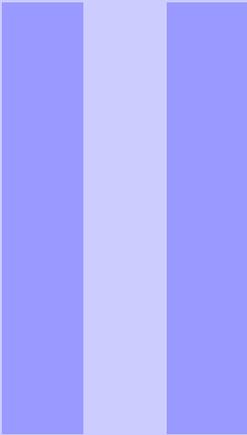


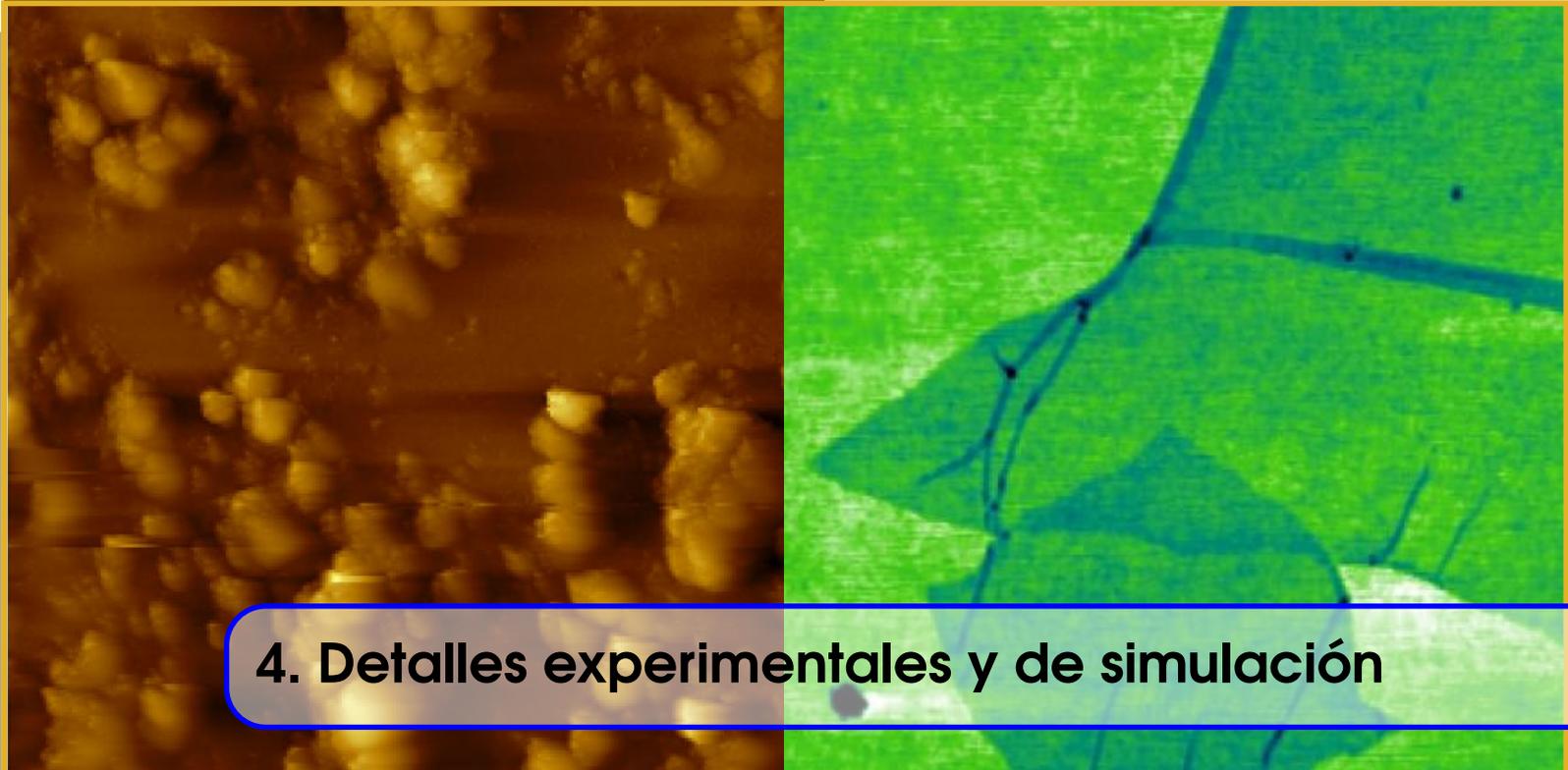
Figura 3.2: Representación de los modos de reversión de la magnetización en muestras con geometría cilíndrica. C: rotación coherente, T: pared de dominio transversal y V: pared de dominio tipo vórtice. [Esc+08]



Parte Dos: Detalles experimentales y de simulación

4 Detalles experimentales y de simulación **33**

- 4.1 Sistemas de estudio
- 4.2 Técnicas de síntesis de nanoestructuras
- 4.3 Técnicas de caracterización
- 4.4 Simulaciones micromagnéticas de NHs y NTs



4. Detalles experimentales y de simulación

4.1 Sistemas de estudio

En este capítulo se detallarán las técnicas, los equipos utilizados y los procesos de las preparaciones de muestras, para la síntesis y caracterización de los distintos sistemas a estudiar los cuales se esquematizan en la figura 4.1. Éstos son:

- Sistemas diamagnéticos bidimensionales basados en láminas de GO y rGO.
- Sistemas magnéticos unidimensionales, en particular, nanotubos y nanohilos de NiFe.
- Sistemas híbridos compuestos por la mezcla de algunos de los sistemas carbonosos y magnéticos mencionados anteriormente. Más específicamente estaremos hablando de un sustrato de aluminio con un sputtering de AuPd sobre el cual se deposita GO y, a su vez, sobre este se colocan los NHs de NiFe (libres de membrana)¹.

4.2 Técnicas de síntesis de nanoestructuras

En primer lugar, se describen dos métodos de síntesis de membranas de alúmina con diámetro de poros entre 20 nm y 100 nm: doble anodizado y anodización fuerte (Hard anodization, HA). Si bien los dos procesos involucran distintos pasos, ambos permiten obtener membranas de alúmina con alto grado de ordenamiento, controlando distintos parámetros, tales como el voltaje aplicado, el tiempo de anodización, el ácido empleado, el grado de pureza del aluminio utilizado, entre otros. Los cambios generados en el aluminio, luego del proceso de anodizado se muestran en el esquema 2.1. El sustrato inicial y el resultado obtenido son básicamente los mismos para ambos tipos de anodizado, sin embargo, el método HA tiene una gran ventaja: permite obtener membranas de alúmina de 100 nm, en un cuarto del tiempo necesario para producir la misma membrana por

¹El aluminio será utilizado en nuestras muestras como soporte para la formación del sistema híbrido pero no nos interesa su estudio en particular.

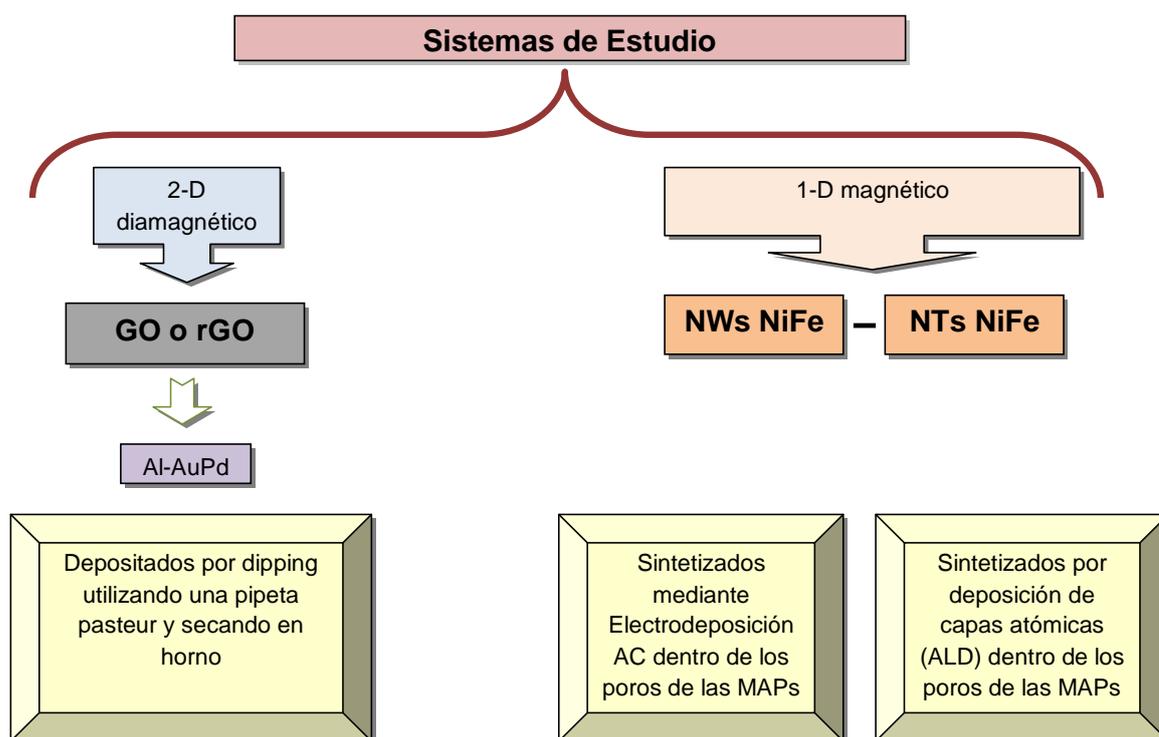


Figura 4.1: Representación esquemática de los sistemas de estudio.

anodizado doble. Este beneficio en la reducción de los tiempos de síntesis, hace del HA un método atractivo para la producción masiva de membranas nanoestructuradas.

4.2.1 Anodización en dos pasos

Este proceso consta, como su nombre lo indica, de dos etapas de anodizado. En la primera se forma un molde de alúmina ordenada que será decapado. Durante el segundo proceso lo que quedó luego del decapado se utiliza como base para alcanzar una membrana con un mayor ordenamiento (ver figura 4.2). Previos a estos procesos de anodización se limpia y electropule el aluminio. El electropulido se realiza para eliminar la capa nativa de alúmina y así asegurar el crecimiento ordenado de la misma en los otros procesos. Detallaremos a continuación cada etapa.

■ Limpieza del Aluminio.

Este proceso ayuda a disminuir el número de impurezas adheridas superficialmente al aluminio, como por ejemplo grasa producto del contacto con las manos.

Para preparar el ánodo de aluminio, se corta una pieza de 4cm de diámetro y luego, se siguen los pasos descriptos a continuación:

1. Enjuague con Acetona: se coloca el aluminio en un vaso con acetona de calidad HPLC y se lo sonica durante 3min.
2. Enjuague con Alcohol: se repite el proceso anterior pero utilizando etanol 95 % v/v.
3. Enjuague con Agua: se realizan tres enjuagues con agua ultrapura dejando cada uno

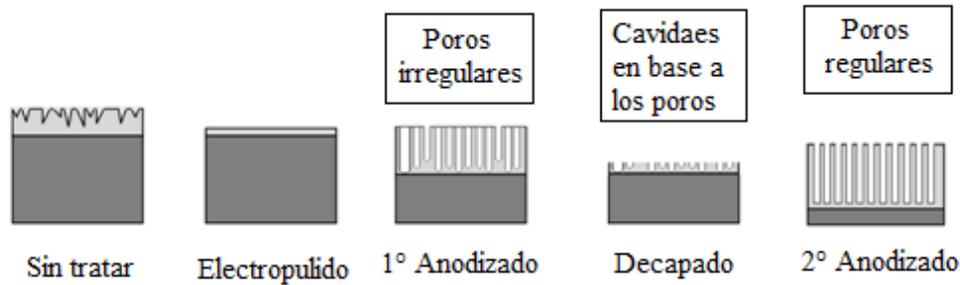


Figura 4.2: Esquema de la estructura del aluminio durante los procesos realizados en el doble anodizado.

durante 1 minuto en baño ultrasónico.

■ Electropulido

Este proceso quita la capa de alúmina nativa que existe sobre el aluminio para permitir luego el crecimiento ordenado de la misma. Para esto se coloca el sustrato en una celda como la que se muestra en la figura 4.3 en donde se coloca la solución de pulido, que en este caso fué $HClO_4(70\%)/EtOH(99,5\%)$ 1:3 v/v. Utilizando el aluminio como ánodo se aplica durante lapsos de 1min un potencial constante de 12-14V de acuerdo a la pureza del aluminio utilizado. Al concluir el proceso se evalúa si la superficie del aluminio se encuentra espejada, de no ser así se repite el proceso de electropulido en lapsos de 1min (a lo sumo dos veces más).

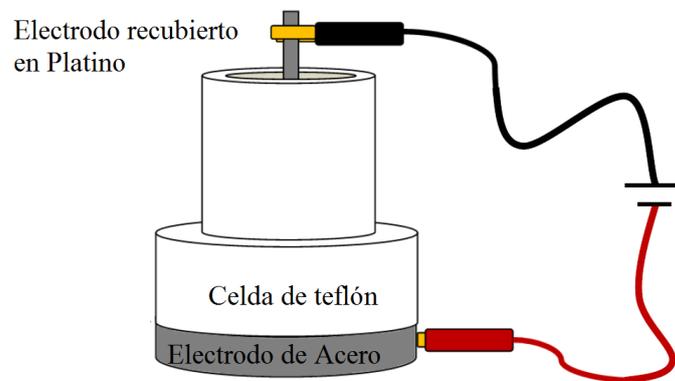


Figura 4.3: Esquema de la celda electroquímica utilizada para los procesos de electropulido y anodizado.

■ Primer Anodizado

Como la celda a utilizar es la misma que para el electropulido, debe lavarse correctamente con agua ultrapura y así evitar la mezcla de ácidos. Luego de esto se coloca nuevamente el aluminio con el lado electropulido hacia arriba y se vierte dentro de la celda el ácido sulfúrico² (H_2SO_4) que será utilizado como solución de anodizado. Posteriormente se aplica un potencial de 20 V³ (para lograr membranas con poros de aproximadamente 20 nm de

²Si se desean sintetizar membranas a 40 V o a 60 V se debe utilizar como solución de anodizado ácido oxálico.

³En el caso en que se desee sintetizar membranas de 40 nm o 60 nm de diámetro se aplica el potencial correspondiente.

diámetro) durante un lapso de 20 min. Este proceso, el electropulido y el segundo anodizado se realizan en un sistema de refrigeración para el control de temperatura la cual debe rondar los 10°C.

- Decapado

Para realizarlo se retira el aluminio de la celda y se sumerge en una solución de ácido crómico (H_2CrO_4 , 0,2 M en H_3PO_4 0,4 M) que se encuentra a una temperatura de entre 60°C y 65 °C. Este paso remueve la capa de alúmina formada en el proceso de anodizado dejando la superficie del aluminio con las "huellas" de los poros que serán utilizadas para generar Al_2O_3 con mayor ordenamiento.

- Segundo Anodizado

Inmediatamente después del decapado se vuelve a situar el aluminio en la celda electroquímica lo más rápido posible para evitar la formación de la capa de alúmina nativa por el mero contacto con el aire. A continuación se repite el proceso de anodizado utilizando el mismo ácido y voltaje, pero durante un período de tiempo de 2 h o más dependiendo de la altura de membrana deseada.

4.2.2 Anodización fuerte (Hard anodization)

En esta técnica se utiliza ácido oxálico como electrolito a bajas temperaturas y altas densidades de corriente, aplicando voltajes máximos de entre 100 V-140 V [Ale13].

Las etapas de limpieza y electropulido previas a la realización del anodizado son idénticas al caso anterior, sólo que al no utilizar el aluminio inmediatamente después de efectuar el electropulido se realiza una limpieza extra del mismo previa a su almacenamiento.

- Limpieza posterior al electropulido

1. Enjuague con agua destilada: para quitar los restos de ácido del electropulido.
2. Enjuague con Acetona: para quitar los residuos grasos.
3. Enjuague con Etanol: para remover el acetona.
4. Segundo enjuague con Acetona.
5. Enjuague con Isopropanol.

Luego de esto el aluminio electropulido es almacenado para su posterior uso en el anodizado.

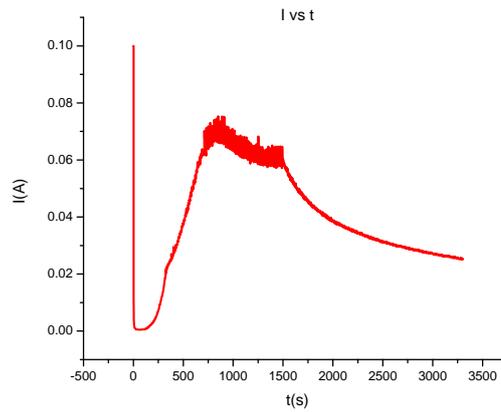
- Anodizado fuerte

Para realizarlo se mantiene la celda con el aluminio y el ácido oxálico a una temperatura de -2 °C bajo agitación constante. El proceso se lleva a cabo aplicando una rampa de voltaje de la siguiente forma:

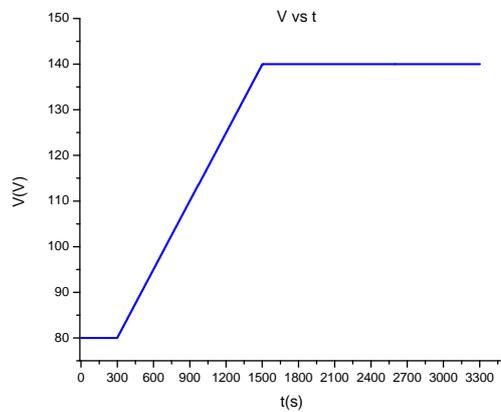
1. Se realiza una anodización de 80 V durante 300 s.
2. Se sube el voltaje a una tasa de 0,05 V/s, hasta llegar a los 140 V.
3. Una vez alcanzados los 140 V permanece a voltaje constante durante 3000 s. De esta forma se obtiene un espesor aproximado de $40\mu m$.

Los gráficos de corriente y voltaje se muestran en la figura 4.4.

La figura 4.5, muestra un esquema de la estructura obtenida. Se puede apreciar que en la parte superior de la misma existe una heterogeneidad en la distribución de poros. Esto se debe a la rampa de voltaje que se realiza para llegar de 80 a 140 volts. Una vez logrado el



(a) Corriente en función del tiempo.



(b) Voltaje en función del tiempo.

Figura 4.4: $I(t)$ y $V(t)$ medidos durante el proceso de anodizado fuerte.

máximo potencial comienza la creación de los poros definitivos, los cuales tendrán un mayor diámetro y distancia entre ellos.

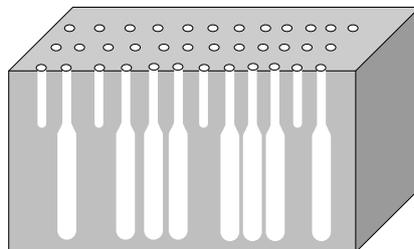


Figura 4.5: Representación esquemática de la estructura de membrana de alúmina obtenida mediante el método de anodización fuerte.

4.2.3 Síntesis de NHs y NTs

Las membranas fabricadas fueron utilizadas como molde para la síntesis de nanotubos de 40 nm y 100 nm de diámetro para $Ni_{80}Fe_{20}$. Con fines comparativos, se sintetizaron también NTs de Ni para ambos diámetros. Por otra parte, en trabajos previos realizados por otros miembros del GCM, se sintetizaron y caracterizaron nanohilos de NiFe de 40 nm de diámetro en el marco del trabajo [Noear]. Los resultados obtenidos para los NHs serán expuestos en el capítulo 7 (con permiso de los autores) para su posterior comparación con las simulaciones y con los resultados de la caracterización del sistema híbrido formado a partir de la mezcla de los NHs con GO. Cada sistema (tubular y cilíndrico) conlleva un proceso de fabricación distinto que detallaremos a continuación.

Nanohilos: electrodeposición AC

Utilizando las membranas de alúmina como molde se procede a electrodepositar iones de NiFe dentro de los poros con una fuente de corriente alterna. Tanto el diámetro como la altura de los hilos dependen de la estructura de la membrana (su diámetro de poro y su espesor, respectivamente). Para poder realizar la electrodeposición sin remover el aluminio y la capa barrera⁴, se utiliza una membrana sintetizada a 20 V (que tiene una capa barrera más delgada) y se ensanchan los poros con ácido fosfórico obteniendo poros de 30 nm-35 nm.

En la electrodeposición se utiliza el metal que se desea electrodepositar como cátodo, en este caso, el aluminio con la membrana. Como ánodo se utiliza una barra de grafito situada junto con el cátodo dentro de la celda electroquímica que contiene el electrolito (solución NiFe, para el caso del permalloy).

El proceso de electrodeposición es llevado a cabo aplicando un voltaje pico a pico $V_{pp} = 16$ V, a temperatura ambiente. En la figura 4.6 se muestra al equipo de electrodeposición, consistente en un generador de ondas sinusoidales y amplificador.



(a) Configuración para electrodeposición AC

(b) Celda electroquímica

Figura 4.6: Fotografía de la celda de electrodeposición AC conectada al generador de ondas y amplificador.

⁴Generalmente para electrodepositar se remueve el aluminio para poder quitar la capa barrera que es aislante y luego se realiza un sputtering de algún material conductor en la base de la membrana para poder utilizarla como cátodo.

Nanotubos: ALD

La deposición por capas atómicas (ALD, *Atomic Layer Deposition*) es una técnica que recubre un sustrato con láminas delgadas de, incluso, un átomo de espesor de un material determinado. Para esto se utilizan materiales precursores (material que se desea depositar) que en nuestro caso son Ni y Fe. Estos elementos son adheridos a la superficie de las membranas para la formación de nanotubos de óxido de NiFe, que posteriormente son reducidos térmicamente para retirar el oxígeno.

Esta técnica consiste en la dispersión de vapores de los distintos precursores utilizando el ozono (O_3) como reactivo durante lapsos cortos de tiempo (pulsos). Durante los pulsos se da el proceso de reacción en el cual se forma la capa monoatómica sobre la superficie del sustrato. Estos pulsos se dan secuencialmente formando numerosas capas monoatómicas. Si ahora colocamos un sustrato poroso como la MAP, estas capas se depositarán no sólo en la superficie, sino también en las paredes de los poros dando lugar a nanotubos de distintos materiales como se ve en la figura 4.7. Para utilizar la MAP en el ALD se remueve el aluminio utilizando ácido cúprico y se remueve la capa barrera con ácido fosfórico. Esta cara de la membrana (de la que se removió el aluminio) será la que colocaremos "boca arriba" en el ALD.

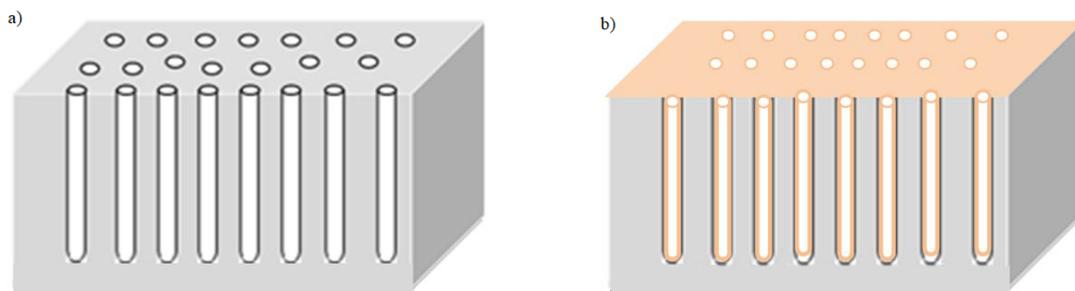


Figura 4.7: Esquema de la membrana a) antes y b) después de la deposición.

Para efectuar la deposición se realiza la siguiente secuencia: primero se deposita una capa de ozono sobre el sustrato, luego una capa del material que se desee. Este material permanece durante un tiempo predeterminado dentro de la cámara y luego es succionado para volver a dar lugar al proceso. Tomemos como ejemplo el Ni. En ese caso se coloca una capa del precursor $NiCp_2$ a $100^\circ C$, que reacciona con el ozono (O_3), combinándose para formar NiO (óxido de níquel). En cambio, para depositar Fe se utiliza como precursor $FeCp_2$ a $80^\circ C$, que al reaccionar con el ozono se transforma en Fe_2O_3 . Si deseamos que el resultado final sea NiFe, deberemos aplicar una combinación de pulsos de estos precursores, es decir, ozono, níquel, ozono, hierro. La proporción final de estos compuestos dependerán del tiempo de exposición a cada precursor. En la figura 4.8 se muestran el equipo de ALD y su respectivo portamuestras.

Para desorber el oxígeno de las muestras se colocan en una mufla de atmósfera controlada (figura 4.8 c) y se las somete a un tratamiento térmico de aproximadamente 6hs. Durante la primera hora la mufla se calienta hasta llegar a los $400^\circ C$, temperatura a la que permanece durante 4hs, para luego en el tiempo restante disminuir nuevamente hasta llegar a temperatura ambiente.



(a) ALD junto con receptáculo de precursores. (b) Cápsula donde se realiza la deposición.



(c) Mufla en donde se realiza la reducción.

Figura 4.8: Equipos utilizados para la fabricación de nanotubos.

4.2.4 Fabricación de sistemas híbridos

Para la fabricación del sistema híbrido se utiliza en primer lugar como soporte un sustrato de aluminio de baja pureza (99 %) sobre el cual se realiza un decapado iónico de una aleación de AuPd de aproximadamente 20 nm de espesor. Sobre esta base se deposita una gota de GO diluido en agua ultrapura y se lleva a estufa a 60°C para acelerar el proceso de secado, cuidando mantener estable la temperatura para no producir una reducción del GO.

Por otra parte se liberan los NHs de NiFe de la membrana de alúmina. Para esto primero se realiza la remoción del aluminio con con ácido cúprico. Luego se disuelve la membrana de alúmina con ácido fosfórico al 10 %, se enjuagan los NHs sueltos colocando un imán debajo del eppendorf

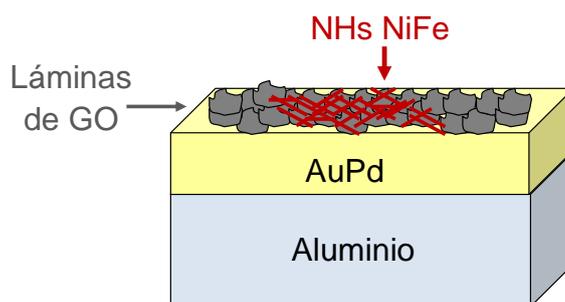


Figura 4.9: Esquema del sistema híbrido Al/AuPd/GO/NiFe

que los contiene para evitar que se pierdan y se dejan hidratados en agua ultrapura.

Una vez seco el Al/AuPd/GO se coloca sobre ellos una gota de agua ultrapura con los NHs de NiFe y se deja secar. El esquema 4.2.4 ilustra el sistema obtenido.

4.3 Técnicas de caracterización

4.3.1 Caracterización estructural

Microscopía de barrido electrónico

La microscopía de barrido electrónico (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning electron microscopy*) utiliza un haz de electrones para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto y dar las características morfológicas de las mismas, por lo que la calidad de la imagen extraída es mejor cuando la muestra es conductora. Es por esto que los objetos que se desean medir con este instrumento deben tener una preparación especial. En este trabajo utilizamos porta muestras metálicos a los cuales adherimos el sistema de interés mediante cinta de grafito doble faz para asegurar una buena conductividad. Luego se deposita una capa de oro sobre esta superficie utilizando un aparato de decapado iónico (*sputterer*).

Se utilizaron dos SEMs: uno de ellos perteneciente al Laboratorio de Análisis por Microscopía y Rayos X (LAMARX) (FaMAF, UNC) y el otro perteneciente al Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y Nanotecnología (CEDENNA, Universidad de Santiago de Chile); ambos de la marca Carl Zeiss-Sigma. En la figura 4.10 se observa una imagen del SEM del LAMARX, UNC

Este instrumento fue utilizado principalmente para:

- Corroborar la exitosa formación de la membrana de alúmina y la medición del diámetro de poros.
- Verificar la remoción total de la capa barrera en las membranas. Para esto se coloca la membrana del lado en que se removió el aluminio y se evalúa si se ven poros, y si el diámetro de los mismos es el buscado.
- Comprobar la deposición efectiva de los distintos precursores para la formación de los NTs y la medición del diámetro aproximado de los mismos. Esta medición del diámetro final de los poros de la membrana se comprara con el inicial, antes de la deposición. Esto aporta información sobre el espesor estimado de los NTs formados.



Figura 4.10: Fotografía del microscopio de de barrido electrónico del LAMARX-UNC.

Microscopía de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica (AFM) fue utilizado para brindar la caracterización morfológica y topográfica de las muestras. Este es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewtons. Para esto se vale de una punta situada en el extremo de una palanca flexible que recorre la superficie de la muestra, manteniendo constante la fuerza de interacción. Existen distintos modos de trabajo, en esta tesina se ha empleado el modo tapping, que funciona tocando intermitentemente la superficie de la muestra con la punta.

El AFM con el que se realizaron las mediciones es de marca Bruker- Dinnova, perteneciente al Centro de Metrología dependiente de la Universidad Tecnológica Nacional (CeMetro, UTN) que se muestra en la figura 4.11.

Las muestras que se midieron en este equipo fueron montadas sobre porta muestras metálicos y adheridas al mismo utilizando utilizando cinta de grafito.

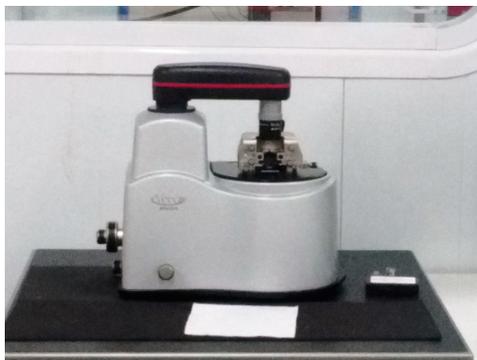


Figura 4.11: Fotografía del microscopio de fuerza atómica ubicado en el CeMetro.

Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X en una muestra policristalina permite identificar las fases cristalinas de la misma. Esta técnica se basa en la dispersión coherente que sufre un haz de rayos X al interactuar con la materia, en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

También en este caso el equipo utilizado pertenece al LAMARX, es de marca Philips PW 3830 con monocromador de grafito y tubo con ánodo de cobre.

Espectroscopía Raman

Esta técnica fue utilizada para brindar información acerca de los modos vibracionales de las distintas muestras. La misma se basa en los fenómenos de dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática. La luz láser interactúa con fonones provocando que la energía de los fotones del láser experimente un desplazamiento hacia arriba o hacia abajo. Este desplazamiento en energía da información sobre los modos vibracionales en el sistema.

Las mediciones se realizaron con el equipo perteneciente a la Facultad de Ciencia Químicas (UNC) Confocal Horiba Jobin-Yvon LabRam HR, utilizando un láser de longitud de onda $\lambda=514$ nm, en el rango $900-3500\text{ cm}^{-1}$.

4.3.2 Caracterización eléctrica y magnética

Magnetometría de muestra vibrante

El Magnetómetro de muestra vibrante (VSM) mide el momento magnético de una muestra y su funcionamiento se basa en el cambio de flujo que se detecta, con un conjunto de bobinas captoras, al hacer vibrar con una frecuencia conocida la muestra en el campo generado por las bobinas de un electroimán.

El VSM Lakeshore 7300 utilizado pertenece al Grupo de Ciencias de Materiales de FaMAF. Para poder colocar las muestras en el equipo estas no deben superar el tamaño de 1 cm x 0,5 cm. Luego de cortar las muestras se las ubica (individualmente) sobre la varilla oscilatoria del VSM utilizando para esto cinta de teflón. Una vez que la varilla se encuentra en el equipo se procede al centrado de la misma entre las bobinas para lograr un máximo en intensidad del campo y también una alineación paralela al mismo. Las mediciones se realizan suministrando un campo máximo de 1,3 T a partir de una corriente de hasta 60 A. En la figura 4.12 se muestra una imagen del VSM utilizado, ubicado en el GCM, FaMAF-UNC

Magnetometría de gradiente de campo alterno

El magnetómetro de gradiente de campo alterno (AGFM, *Alternating Gradient Force Magnetometer*) es un dispositivo similar al VSM que sirve para medir magnetización en función del campo aplicado. En este instrumento la muestra en análisis está sometida simultáneamente a dos campos:

- Un campo magnético cuasiestático generado por un electroimán.
- Y un campo alterno producido por un conjunto de bobinas ordenadas de forma tal que en la posición de la muestra la amplitud del campo alterno sea nula, pero que exista un gradiente de campo.

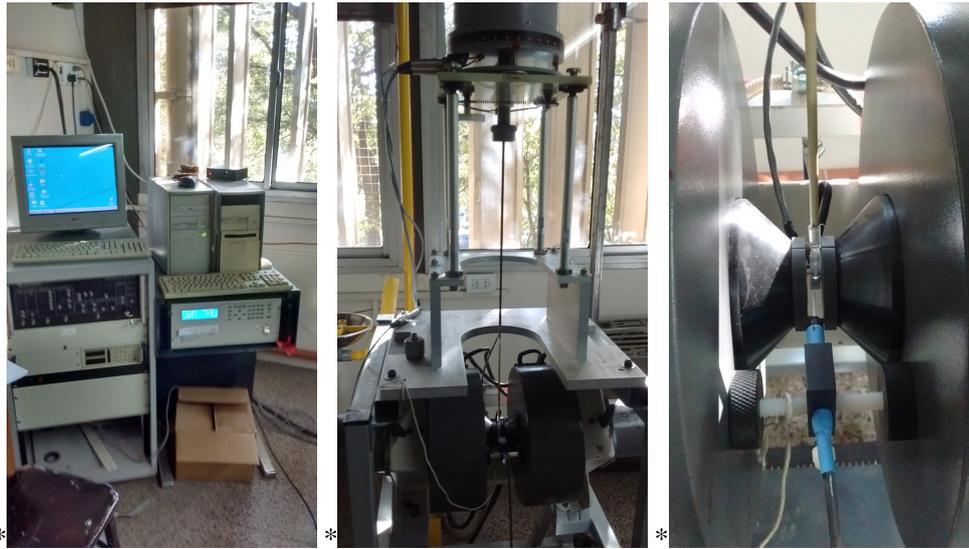


Figura 4.12: Fotografía del magnetómetro de muestra vibrante perteneciente al grupo de ciencia de materiales, FaMAF.

El gradiente de campo alterno ejerce una fuerza oscilatoria en la muestra proporcional al mismo y al momento magnético adquirido. Si la muestra es sujeta por un transductor piezoeléctrico este instrumento es capaz de traducir la flexión como un voltaje proporcional a la amplitud de la oscilación. El AGFM necesita ser operado a la frecuencia de resonancia del sistema del piezoeléctrico, la cual cambiará con el peso de la muestra.

El AGFM utilizado pertenece al CEDENNA, USACH que se muestra en la figura 4.13. Fue operado entre $[2;-2]T$, utilizando la frecuencia de resonancia acorde a cada muestra.



Figura 4.13: Fotografía del magnetómetro de gradiente de campo alterno del CEDENNA.

Magnetoresistencia

La magnetoresistencia es el cambio que se produce en la resistencia de un material cuando se aplica sobre él un campo externo. Para medirlo se utilizó un sistema acoplado fuente de corriente-nanovoltímetro, por medio del método de cuatro puntas, aplicando campos magnéticos entre -1T y 1T, a una temperatura fija.

4.3.3 Caracterización electroquímica

Potenciostato/galvanostato

Este aparato fue utilizado para medir la corriente que circula en la muestra cuando en ella se aplica un potencial cíclico (voltametría cíclica). La voltametría se caracteriza por la aplicación de una perturbación de potencial de variación lineal con el tiempo. Durante esta variación de potencial se realiza un registro de la corriente en función del mismo, lo cual forma lo que se denomina *voltagrama cíclico*.

La caracterización electroquímica se realizó en un potenciostato/galvanostato Autolab AUTO 302N, rango de potencial de -0,80 V a 0,80 V y velocidad de barrido 0,1 V/s, con potencial inicial de 0,8 V en el rango y paso de 0,02 V. Las mediciones fueron realizadas a presión y temperatura ambiente, utilizando como electrodo de referencia Ag/AgCl, como contraelectrodo una barra de grafito y como electrodo de trabajo la muestra que se desea medir. Todos los electrodos están inmersos en una solución de KCl 0,1 M (ver figura 4.14).

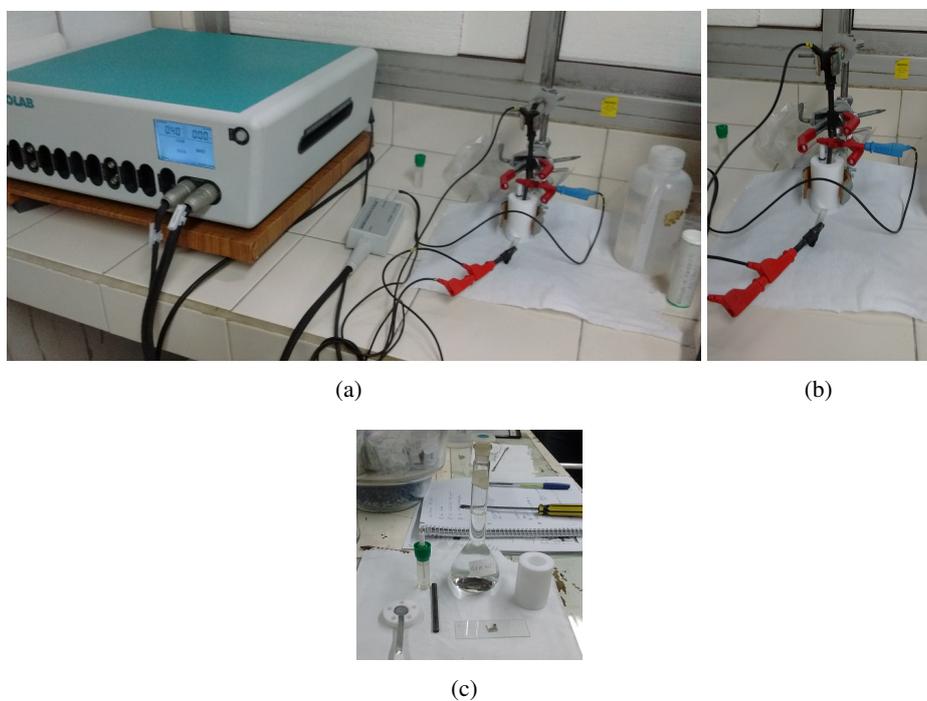


Figura 4.14: a)Potenciostato/galvanostato Autolab con celda electroquímica montada, b)Celda electroquímica, c) Electrodos y solución electrolítica.

4.4 Simulaciones micromagnéticas de NHs y NTs

Nuestro objetivo en este aspecto es la simulación numérica de nanohilos de NiFe de 40 nm y 100 nm, a los cuales se les aplica un campo magnético. Para tal fin se utilizó el programa Object Oriented Micromagnetic Framework (OOMMF) el cual, basándose en los conceptos del micromagnetismo, utiliza el método de Euler para resolver la ecuación diferencial de primer orden amortiguada de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG), asumiendo condiciones de contorno tipo Neuman.

En el micromagnetismo, cada momento magnético puede representarse siguiendo la ecuación 4.1 ya que la magnetización se representa como una función continua de la posición.

$$\vec{M}(\vec{r}) = M_s \vec{m}(\vec{r}) \quad (4.1)$$

Donde M_s es la magnetización de saturación que depende del material. En los casos de estudio abordados, las constantes son las predeterminadas del programa OOMMF, que son $M_{sNi80Fe20} = 800$ kA/m, $M_{sNi} = 490$ kA/m. y $\vec{m}(\vec{r})$ es la magnetización que se puede expresar en componentes cartesianas como $\vec{m}(\vec{r}) = m_x \hat{x} + m_y \hat{y} + m_z \hat{z}$. Esta magnetización del sistema dependerá del espacio/tiempo, donde el primero es discretizado a través del método de diferencias finitas, en el cual cada elemento de volumen $dV = dx dy dz$ tiene magnetización homogénea. Al ser estos diferenciales de volumen cubos, debemos ser cuidadosos al elegir el tamaño de los mismos, ya que las muestras elegidas son cilíndricas. Una discretización insuficiente conllevaría una muestra sin la curvatura propia de un cilindro, mientras que una discretización excesiva traería como consecuencia el alargamiento de los tiempos computacionales para la compilación. Teniendo en cuenta estas dos cuestiones es que se decidió construir la muestra como se ilustra en la figura 4.15 a), donde los $dV = 2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ para los NHs de 40 nm de diámetro y $dV = 4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ para los de 100 nm de diámetro.

Por otro lado, la longitud de los nanohilos fue elegida de $1 \mu\text{m}$ como se ve en la figura 4.15 b) ya que en [SPE14] se muestra que si consideramos un nanohilo aislado, las simulaciones no varían para longitudes mayores a esta (sí lo hacen para longitudes menores, pero estas no serían representativas de las muestras tratadas en este trabajo). Otra cuestión a tener en cuenta es justamente que consideraremos para cada caso un solo nanohilo aislado, ya que simular más de uno presenta complicaciones mayores.

Otra de las cuestiones a determinar a la hora de definir el archivo .mif (ver Anexo), que será el que insertaremos en el programa OOMMF para realizar la simulación, es la constante de intercambio A que también fue tomada de los valores del programa y son $A_{NiFe} = 13$ pJ/m y $A_{Ni} = 9$ pJ/m. En este archivo también debemos definir la magnitud del campo, que va entre 1,5 y -1,5 T y la dirección del mismo. Esta última característica fue variando, ya que nos interesa realizar un estudio de los cambios que sufren las curvas de histéresis y los distintos mecanismos de reversión de acuerdo al ángulo que sustentan la magnetización (orientada a lo largo del eje fácil, \hat{z}) y el campo (ver figura 4.16), aunque el análisis se centra principalmente en la configuración paralela y perpendicular. Entonces en cada .mif fijamos un campo en una dirección determinada, estas fueron: $\theta = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ$.

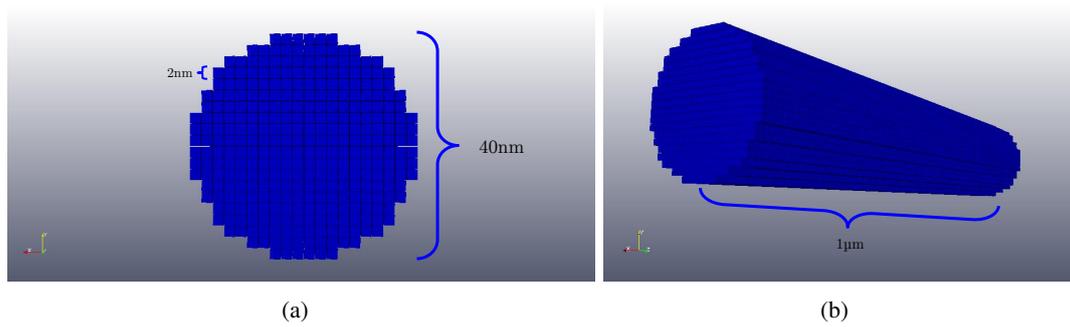


Figura 4.15: Nanohilo simulado de 40 nm de diámetro x 1 μm de largo y 2 nm x 2 nm x 10 nm de tamaño de celda.

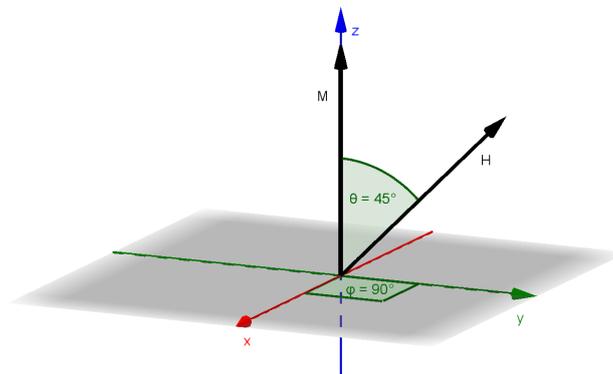
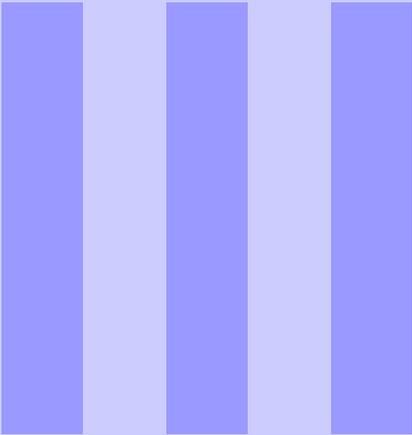


Figura 4.16: Esquema de los ángulos sustentados entre el vector de la magnetización y el del campo magnético, ϕ será siempre 90° mientras que θ variará como lo hemos descrito anteriormente.

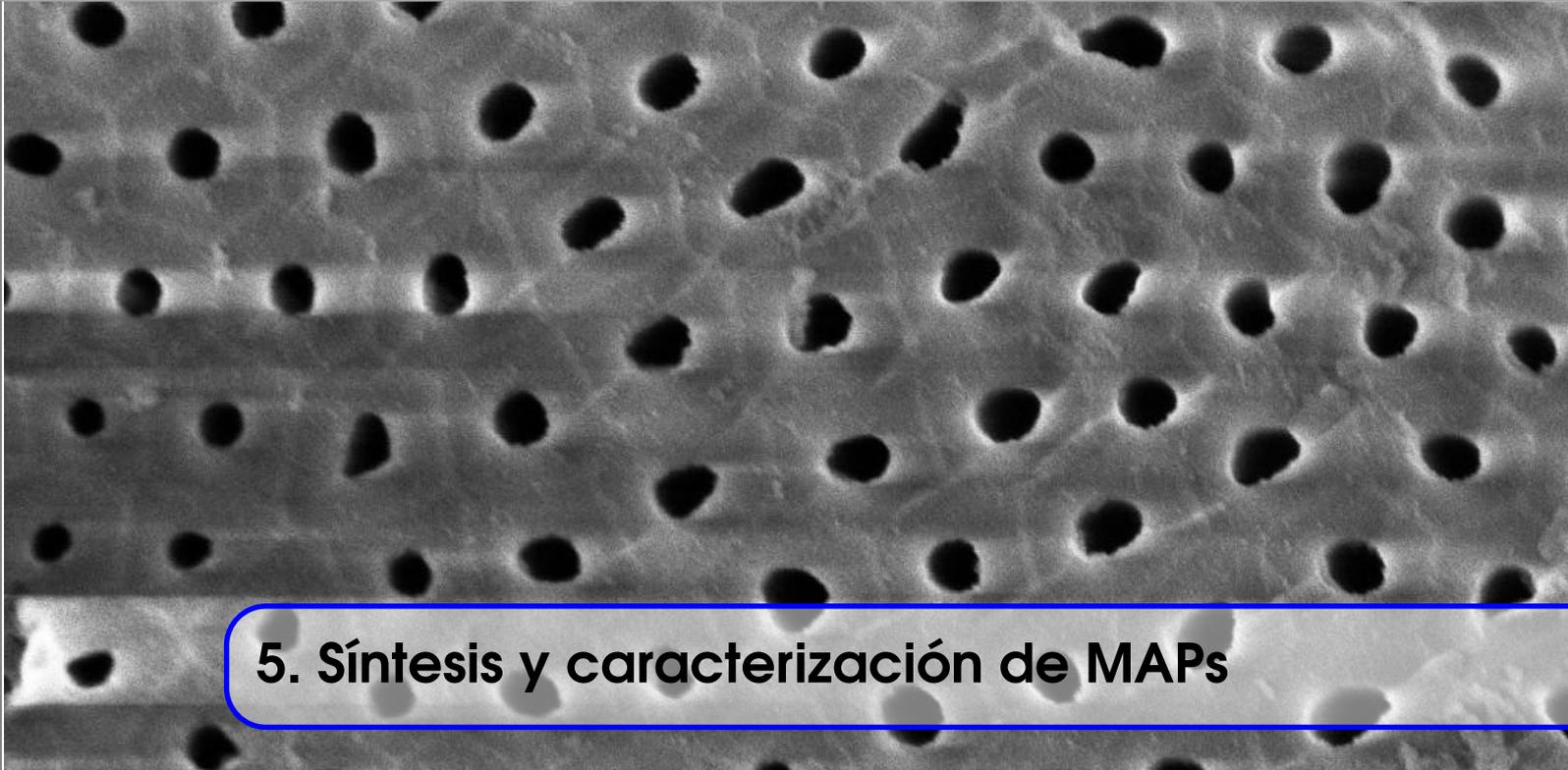
Una vez que insertamos el .mif en el OOMMF y compilamos, el programa nos devuelve dos tipos de archivos:

- .odt: este archivo es el que contiene los valores de la magnetización global de la muestra en función del campo aplicado, es decir, los datos necesarios para graficar las curvas de histéresis.
- .omf: estos son tantos archivos como número de pasos tenga el .mif. Por ejemplo, en nuestro caso fueron 1000. Y contienen los datos de la magnetización punto a punto. Los .omf serán transformados mediante un código en la terminal para pasar a ser .vtk y así poder procesarse mediante el programa ParaView, el cual permite generar imágenes de la muestra durante la aplicación del campo magnético. Un ejemplo de esto se muestra en la figura 4.15



Parte Tres: Resultados y Conclusiones

5	Síntesis y caracterización de MAPs . . .	51
5.1	MAPs sintetizadas por doble anodizado	
5.2	MAPs sintetizadas por anodización fuerte (Hard Anodization)	
5.3	Conclusiones	
6	Recubrimientos basados en GO y rGO	61
6.1	Caracterización estructural	
6.2	Caracterización vibracional	
6.3	Caracterización electroquímica	
6.4	Caracterización eléctrica y magnética	
6.5	Conclusiones	
7	Nanoestructuras 1D de $Ni_{80}Fe_{20}$	69
7.1	NHs de NiFe	
7.2	NTs de NiFe	
7.3	Conclusiones	
8	Simulación micromagnética de sistemas 1D	75
8.1	Curvas de histéresis	
8.2	Modos de reversión de $Ni_{80}Fe_{20}$ vs Ni	
8.3	Conclusiones	
9	Sistema híbrido: NiFe/GO/AuPd	87
9.1	Conclusiones	
10	Conclusiones generales	91



5. Síntesis y caracterización de MAPs

5.1 MAPs sintetizadas por doble anodizado

En esta sección presentaremos las membranas obtenidas a partir de la síntesis por doble anodizado utilizando aluminio de alta pureza (99,997 %). Recordemos que esta técnica aplica entre dos electrodos un potencial constante que está relacionado con el diámetro de poro (ver tabla 2.1), por lo que identificaremos a cada tipo de membrana mediante el potencial por el cual fue sintetizada.

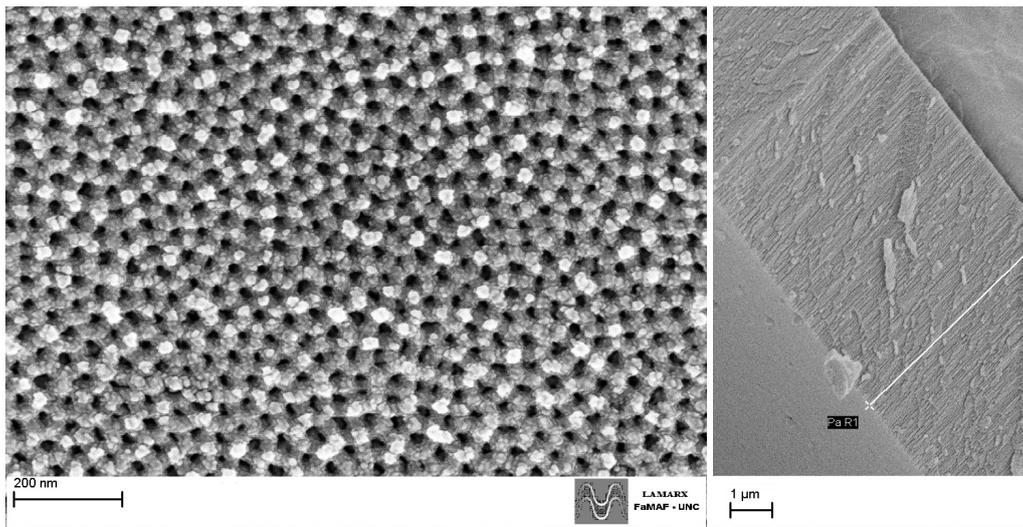
Las figuras 5.1 a), b) y c) son las correspondientes a las membranas sintetizadas a un potencial de 20 V. La 5.1 a) corresponde a una micrografía SEM frontal de la membrana en la cual se muestra el arreglo nanométrico de poros. Realizando un análisis estadístico de la misma mediante el programa Image J se puede extraer información acerca del diámetro de poro y la distancia interporo¹ que se muestran en los histogramas c) y d), respectivamente. Además, en este caso como en el de 40 V, se presentan en las figuras b) una micrografía SEM del corte transversal de la MAP, en la cual podemos apreciar la altura de la membrana que se ve reflejada en el histograma e).

Si a las membranas obtenidas se les depositan algunas gotas de ácido fosfórico (en este caso utilizamos concentraciones del 10%) se observa que el diámetro de poro aumenta y la distancia interporo disminuye. Esto se debe a que el fosfórico corroe la alúmina, disminuyendo el espesor de las paredes de los poros. En las figuras 5.2 y 5.4 se muestran los resultados obtenidos al tratar MAPs de 20 V y 40 V, respectivamente, con este ácido.

El análisis estadístico de cada MAP se resume en la tabla 5.1, en donde se presenta el diámetro de poro, la distancia interporo y la altura de cada una. De estos valores podemos deducir que las MAPs sintetizadas a 20V alcanzan un diámetro medio de poro de (24 ± 4) nm, mientras que en las de 40V el diámetro medio de poro es de (36 ± 4) nm. Es decir que el diámetro es prácticamente

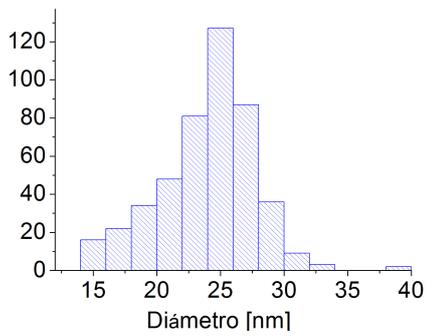
¹Medida de exterior a exterior.

lineal con el voltaje aplicado lo que concuerda con lo expuesto en la tabla 2.1 y los numerosos trabajos sobre el tema ([Sul08], [Baj+13] y [Men15]). Así mismo, puede verse que al tratar una membrana sintetizada a 20 V con posterior aplicación de ácido fosfórico durante 1h, el diámetro medio de poro final puede alcanzar un valor de (29 ± 4) nm, mientras que si empleamos el mismo procedimiento con las MAPs sintetizadas a 40 V, las mismas alcanzan un diámetro final medio de poro de (69 ± 6) nm.

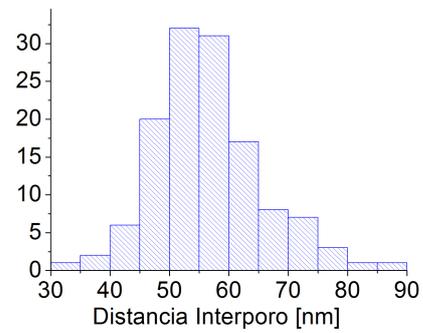


(a)

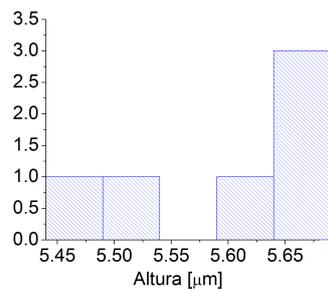
(b)



(c)

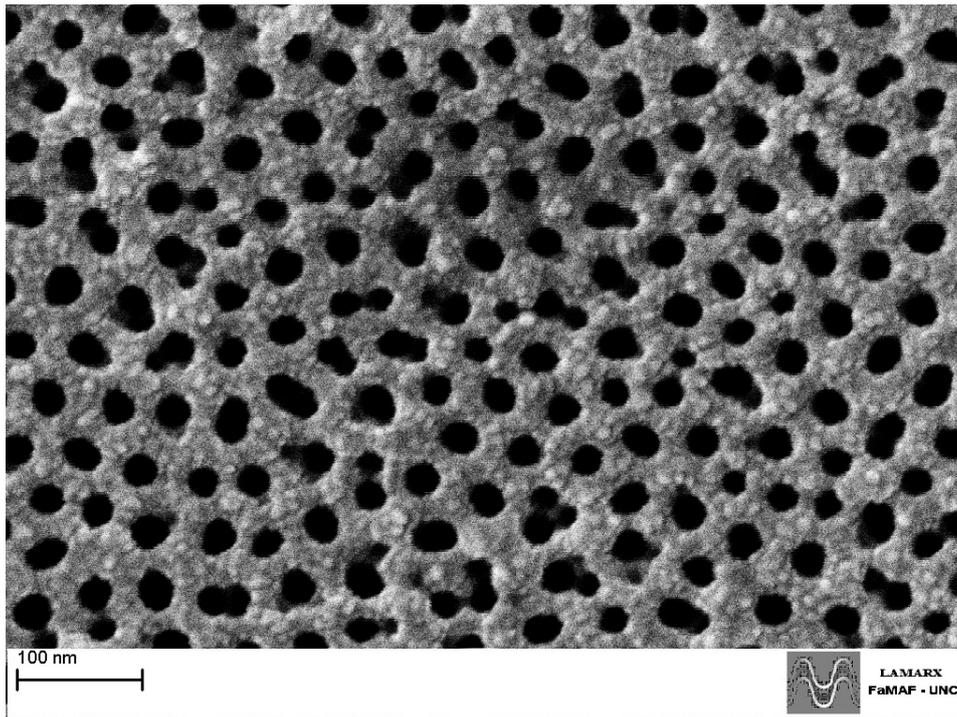


(d)

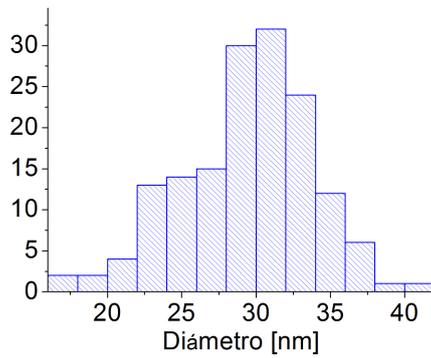


(e)

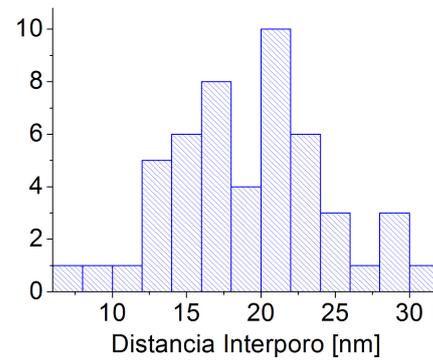
Figura 5.1: MAP sintetizada a 20 V: a) Micrografía SEM de la membrana vista de frente. b) Micrografía SEM de la membrana vista transversalmente. c) Histograma del diámetro de poro. d) Histograma de las distancias interporo. e) Histograma de la altura de la membrana de alúmina.



(a)

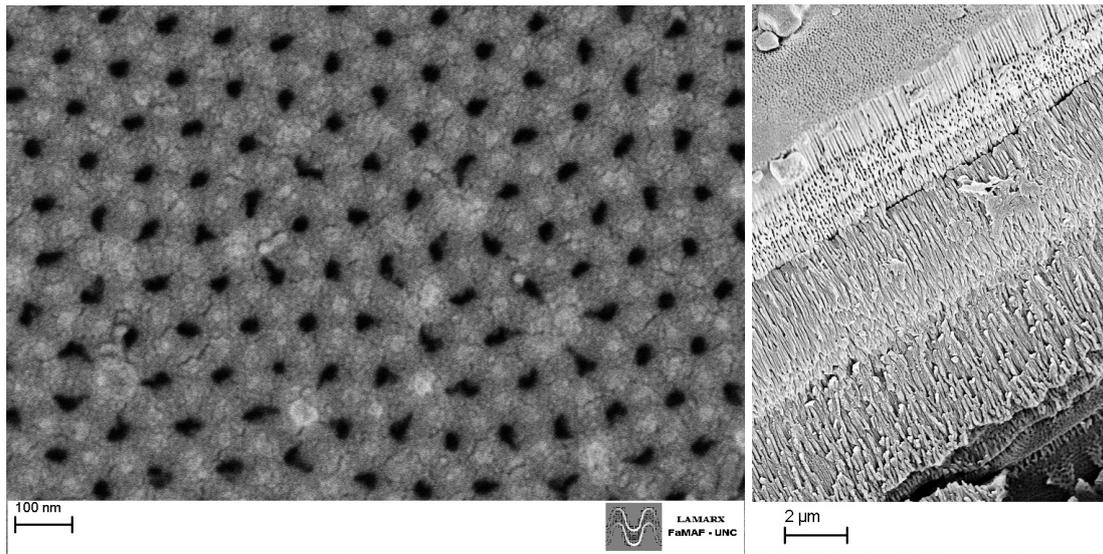


(b)



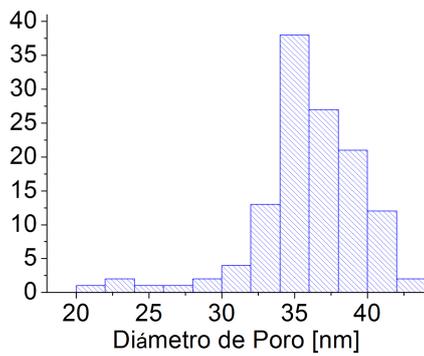
(c)

Figura 5.2: MAP sintetizada a 20 V tratada con fosfórico: a) Micrografía SEM de la membrana vista de frente. b) Histograma del diámetro de poro. c) Histograma de las distancias interporo.

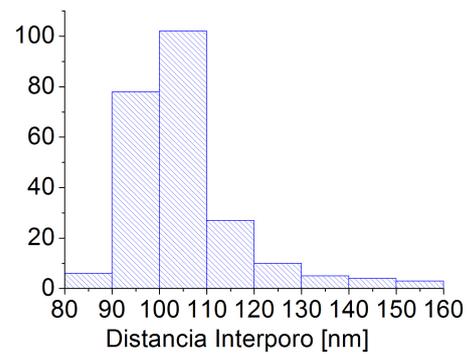


(a)

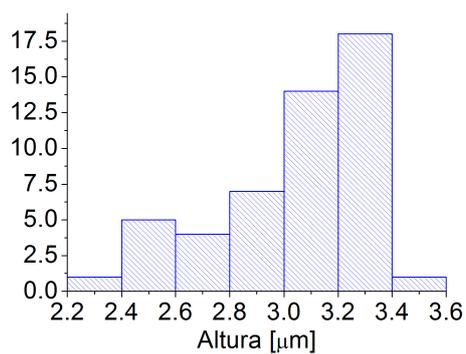
(b)



(c)

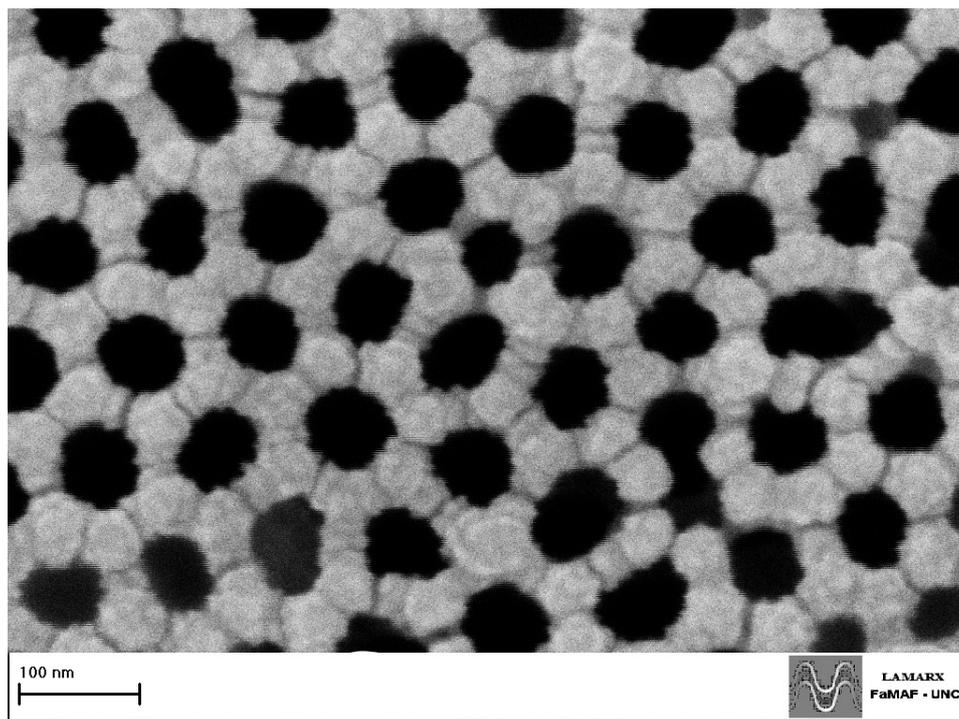


(d)

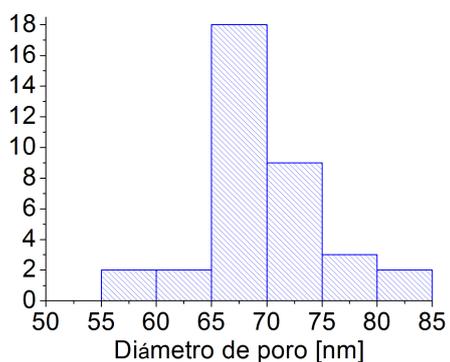


(e)

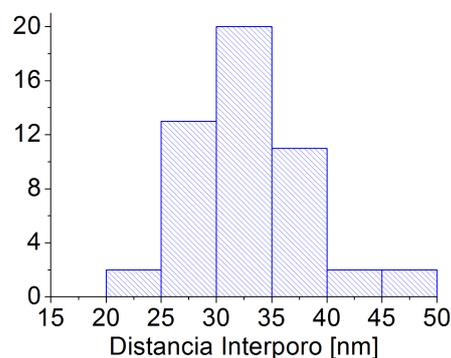
Figura 5.3: MAP sintetizada a 40 V: a) Micrografía SEM de la membrana vista de frente. b) Micrografía SEM de la membrana vista transversalmente. c) Histograma del diámetro de poro. d) Histograma de las distancias interporo. e) Histograma de la altura de la membrana de alúmina.



(a)



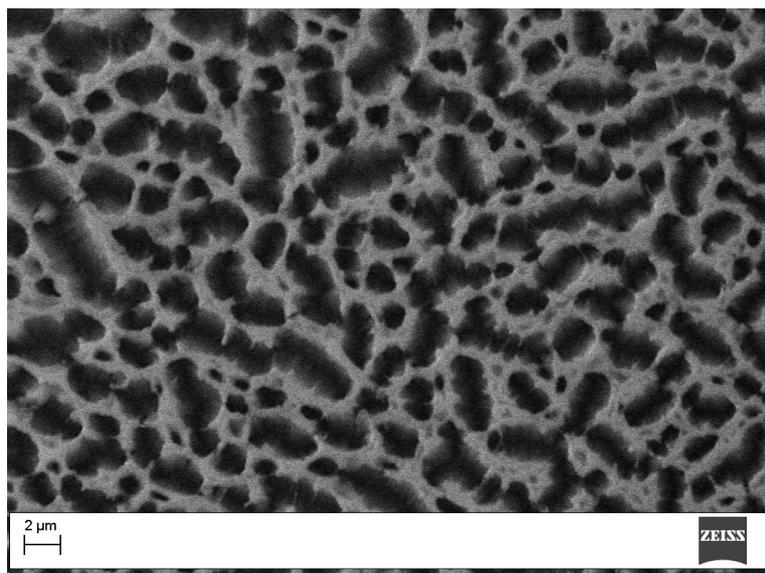
(b)



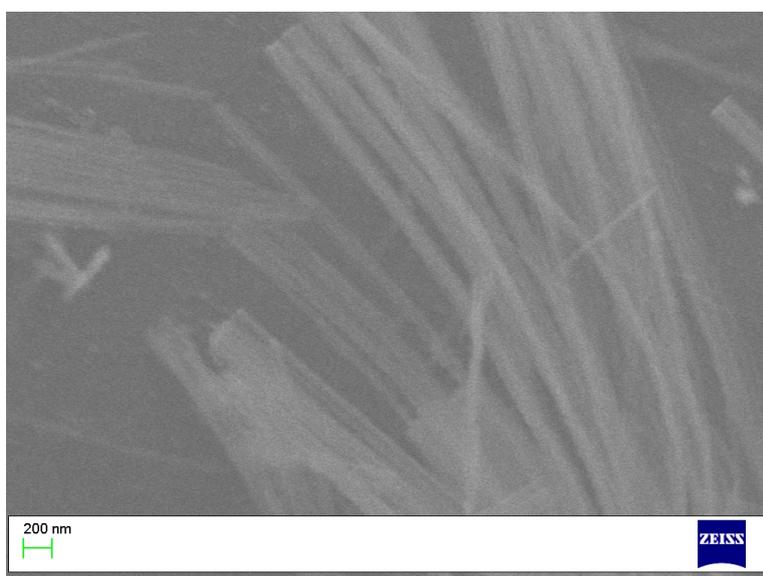
(c)

Figura 5.4: MAP sintetizada a 40 V tratada con fosfórico: a) Micrografía SEM de la membrana vista de frente. b) Histograma del diámetro de poro. c) Histograma de las distancias interporo.

Si continuamos este proceso de apertura de poros llegamos a un umbral en el cual los poros comienzan a interconectarse como se muestra en la figura 5.5 a). Si el tiempo de exposición al ácido es mayor, la membrana cambia su morfología dando lugar a estructuras unidimensionales de alúmina como las que se muestran en la figura 5.5 b). Estas estructuras se estudian actualmente en el marco de otro trabajo final de grado realizado en el GCM, y con cuyo autor se han realizado trabajos en colaboración, reflejados en presentaciones a reuniones científicas (Ver Trabajos presentados en Congresos). Por ello, estas nuevas estructuras generadas a partir de un tratamiento químico de MAPs y su funcionalización, forman parte de las proyecciones de este trabajo.



(a)



(b)

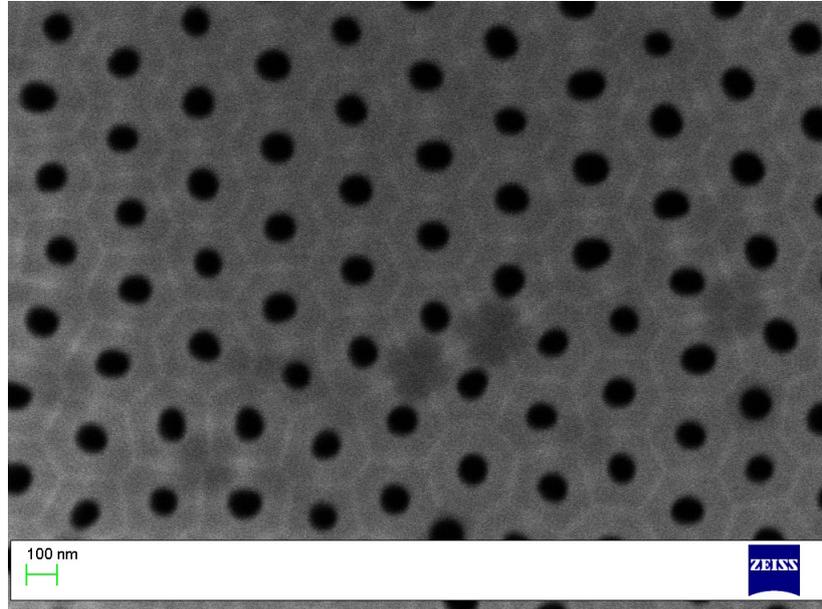
Figura 5.5: Micrografía SEM de la membrana, sintetizada a 40 V, vista de frente: a) Luego de tratamiento con fosfórico durante 3hs. b) Luego de tratamiento con fosfórico durante 5hs.

5.2 MAPs sintetizadas por anodización fuerte (Hard Anodization)

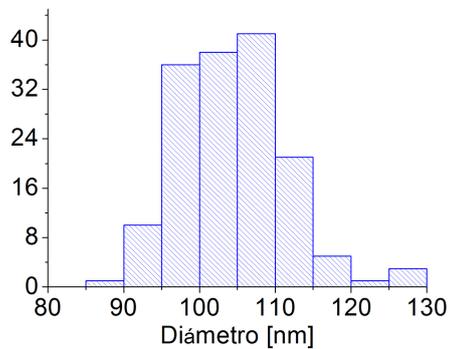
Como uno de los aportes principales de este trabajo se ha sumado la síntesis de MAPs mediante el procedimiento de anodización fuerte, el cual será implementado en el corto plazo en el GCM de FAMAF. Mediante este tipo de síntesis se obtienen membranas como la que se observa en la figura 5.6, en donde se puede notar que la MAP presenta un alto grado de ordenamiento y de donde se puede extraer mediante un tratamiento estadístico similar al efectuado en MAPs obtenidas por doble anodizado, que el diámetro medio de poro es de (105 ± 10) nm.

El mayor beneficio de esta técnica radica en la reducción en el tiempo de anodizado, ya que

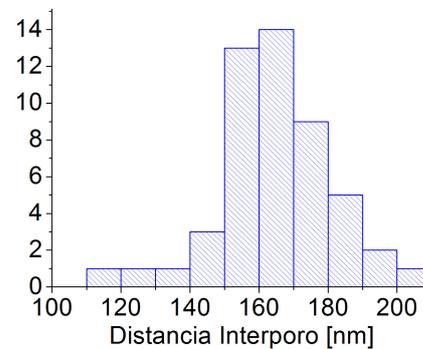
una membrana de 40 μm de espesor podría demorar 10 h en sintetizarse mediante doble anodizado, mientras que con el proceso de anodización fuerte demoraría menos de 1h, es decir, el tiempo empleado para la síntesis de una MAP se reduce a un 10% del empleado por anodización doble.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.6: MAP de sintetizada por anodización fuerte de 100 nm de diámetro de poro: a) Micrografía SEM de la membrana vista de frente. b) Histograma del diámetro de poro. c) Histograma de las distancias interporo.

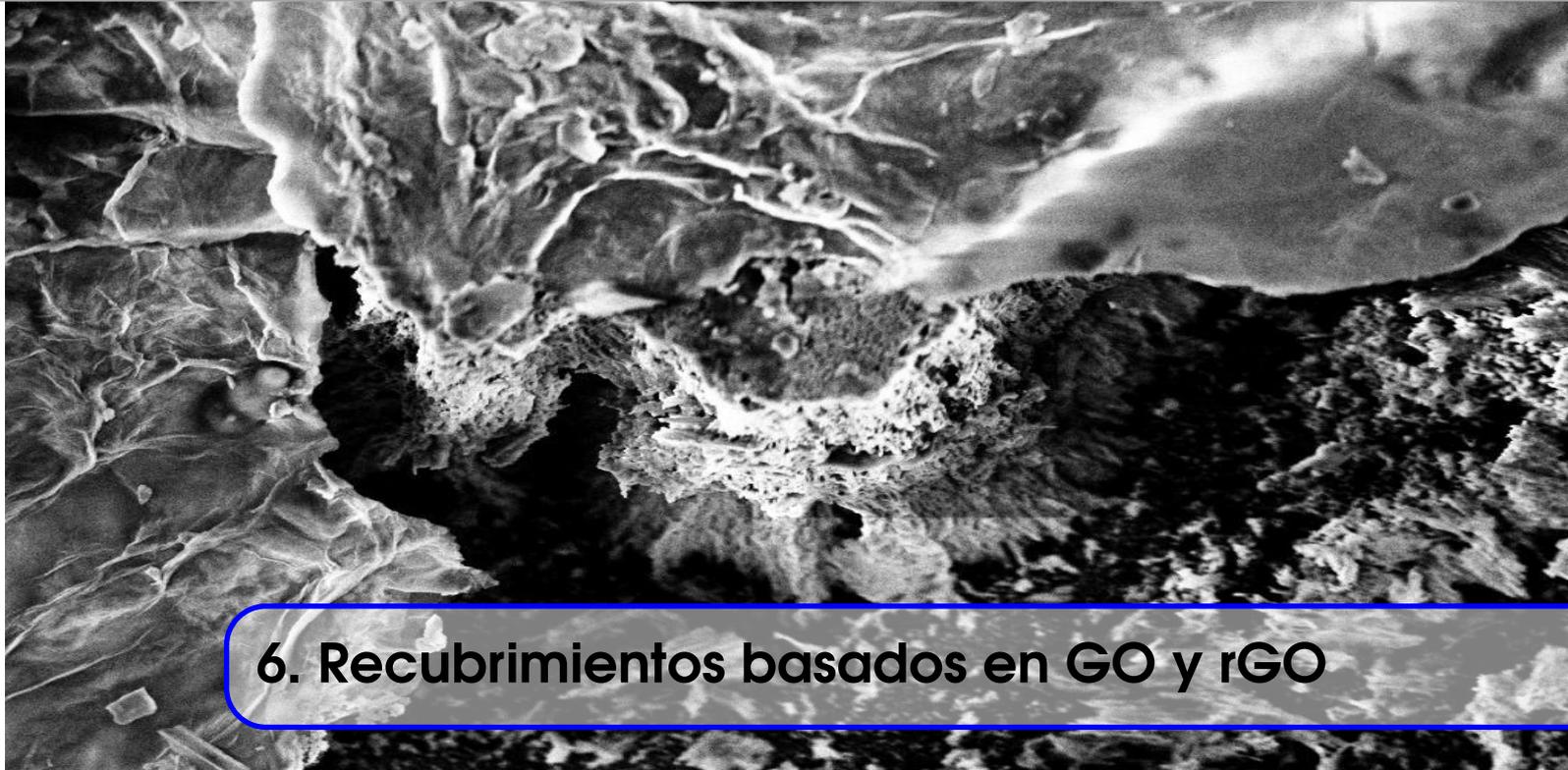
MAP/Característica	Diámetro de poro [nm]	Distancia interporo [nm]	Altura [μm]
20V	24 ± 4	56 ± 9	5.60 ± 0.09
20V+fosfórico	29 ± 4	19 ± 5	—
40V	36 ± 4	105 ± 10	3.0 ± 0.3
40V+fosfórico	69 ± 6	33 ± 5	—
HA	104 ± 7	164 ± 17	—

Tabla 5.1: Parámetros obtenidos de las MAPs sintetizadas

5.3 Conclusiones

Se logró sintetizar membranas de alúmina nanoestructuradas mediante dos técnicas distintas. Variando las condiciones de la síntesis (voltaje aplicado y tiempos de anodizado), se consiguió un control sobre la altura de membrana, distancia interporo y diámetro de poros. A su vez, se logró desarrollar un método de tratamiento posterior a la fabricación de las mismas que nos permite continuar manipulando estos parámetros para obtener nuevas estructuras.

También se adquirió el conocimiento sobre los procesos que involucran la síntesis de MAPs. Por otra parte, se están diseñando los equipos necesarios para implementar el método de HA en el GCM, con el objeto de complementar la síntesis por doble anodizado actualmente utilizada. Esto permitirá obtener diámetro de poros mayores a 60 nm, con un alto grado de ordenamiento, con la gran ventaja de reducir notablemente los tiempos de síntesis.

A scanning electron microscope (SEM) image showing the morphology of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) coatings. The image displays a complex, layered structure with various textures and colors, indicating the presence of both materials. A blue-bordered box is overlaid on the image, containing the chapter title.

6. Recubrimientos basados en GO y rGO

Por motivos que ya hemos expuesto anteriormente, resulta de interés conocer el comportamiento físico y químico de los sistemas de baja dimensionalidad, tales como el óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO), cuando recubren distintas superficies, con el fin de evaluar su aplicabilidad en nanotecnología ([Pen+16], [ZLL15]). Es por ello que en este capítulo se presentan los resultados obtenidos en experimentos de multicaracterización de láminas de GO y rGO depositados sobre superficies de Al-AuPd, cuyas propiedades se comparan con las de un sistema tridimensional de referencia usual basado en C, el grafito pirolítico altamente orientado o (HOPG, por sus siglas en inglés *Highly oriented pyrolytic graphite*).

6.1 Caracterización estructural

Las caracterizaciones morfológicas y topográficas de los sistemas estudiados se llevaron a cabo empleando microscopía de barrido electrónico (SEM) y de fuerza atómica (AFM).

Las micrografías SEM muestran superficies de AuPd sobre aluminio (planas) recubiertas por láminas de GO (figura 6.1) y rGO (figura 6.2). En ellas se observa que el recubrimiento de GO y rGO es inhomogéneo y con una notoria diferencia de color (el rGO es bastante más oscuro que el GO). Las láminas tienen forma irregular, con numerosos bordes expuestos debido a que están polioorientadas y superpuestas. El tamaño medio de las mismas es de $1.3 \mu\text{m}$ para GO y 700 nm para rGO.

Las imágenes de HOPG, GO y rGO obtenidas con el AFM se muestran en las figuras 6.3 a), 6.4 a) y 6.5 a) respectivamente. Se puede ver claramente la diferencia entre la superficie lisa y con pocos bordes del HOPG respecto a las láminas agrupadas y con múltiples bordes del GO y rGO depositados sobre AuPd/Al. La morfología de este recubrimiento resulta de particular interés en estudios biológicos que destacan de estos sistemas, tanto GO como rGO, su potencial propiedad

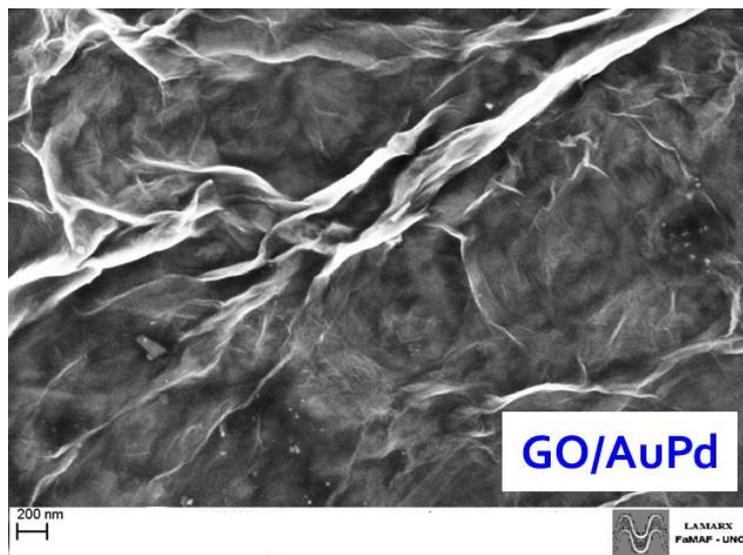


Figura 6.1: Micrografía SEM de láminas de GO sobre un sustrato de aluminio recubierto con AuPd.

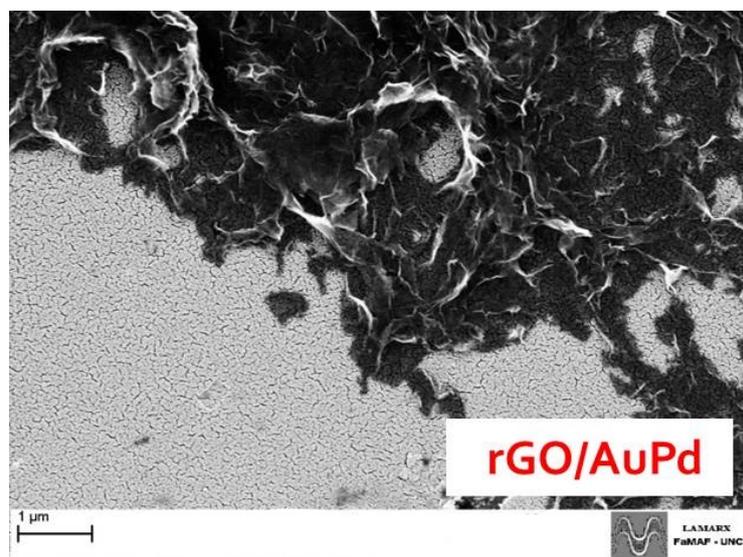


Figura 6.2: Micrografía SEM de láminas de rGO sobre un sustrato de aluminio recubierto con AuPd.

antibacteriana. En este caso, la concentración de GO (rGO), las dimensiones de las láminas, así como sus bordes expuestos con distintas orientaciones, además del espesor de la película formada, son factores fundamentales a la hora de evaluar la efectividad del anclaje de microbios ([Liu+11a], [He+15])

Utilizando el programa Gwyddion, se obtienen los gráficos que se observan en 6.3, 6.4 y 6.5 b). En las figuras se muestran los perfiles de altura de los recubrimientos para cada sistema. Se observa que la altura media de los mismos es mayor a 6 nm para GO y mayor a 50 nm para rGO. Una comparación con el sistema de referencia en 3D (HOPG) muestra que la altura media de los escalones y terrazas no superan los 3 nm, por lo que su rugosidad es baja en comparación con los recubrimientos obtenidos para GO y rGO.

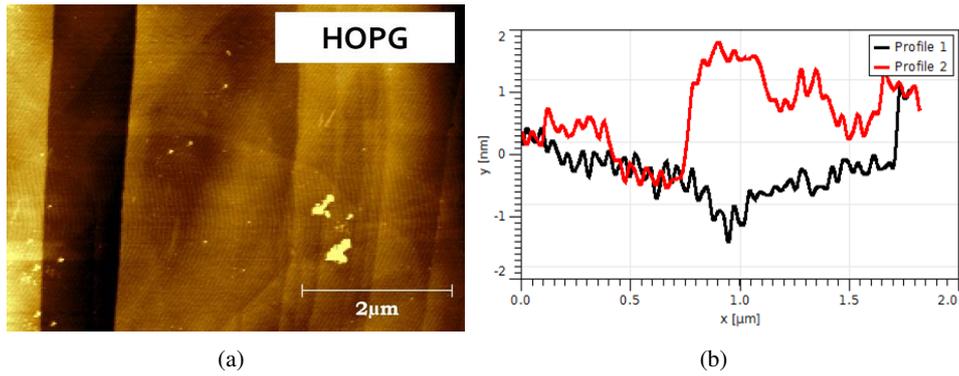


Figura 6.3: HOPG: a) Imagen AFM del HOPG en estado bulk. b) Perfil de alturas.

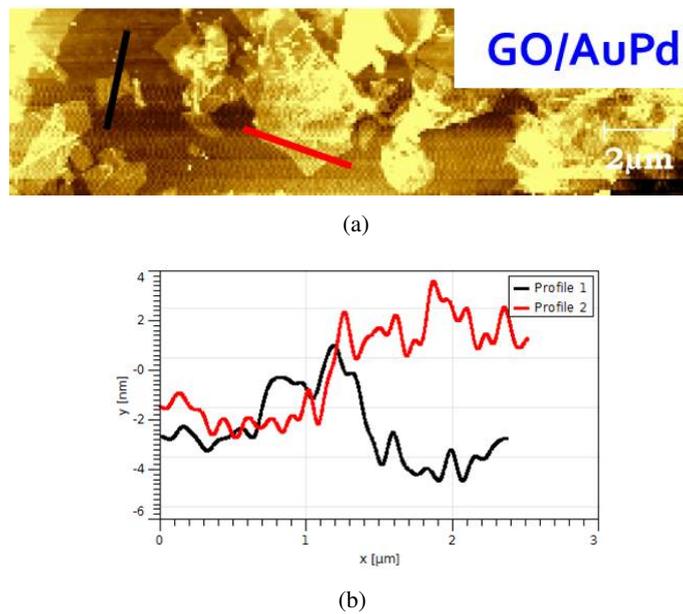


Figura 6.4: GO: a) Imagen AFM de láminas de GO sobre un sustrato de aluminio recubierto con AuPd. b) Perfil de alturas.

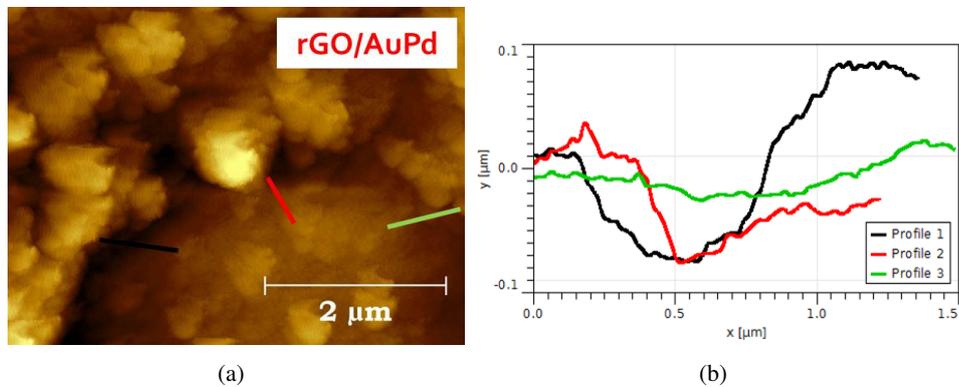


Figura 6.5: rGO: a) Imagen AFM de láminas de rGO sobre un sustrato de aluminio recubierto con AuPd. b) Perfil de alturas.

6.2 Caracterización vibracional

La caracterización vibracional se obtuvo mediante espectroscopía Raman. Con ella se pretende identificar los picos G y 2D característicos de estructuras carbonosas. Además, se observa la presencia de una marcada banda D, asociada a los defectos estructurales (grupos funcionales en el GO) y la banda G con la energía de los enlaces sp^2 .

Cabe recordar que los fenómenos que modifican el espectro Raman de estos materiales son: el agrupamiento de la fase sp^2 , el desorden de enlaces, la incorporación de defectos, la presencia de anillos o cadenas sp^2 , la proporción sp^2/sp^3 , entre otros. De acuerdo a estos cambios estructurales, se producen modificaciones en la intensidad relativa de los picos y en la posición del pico G, el cual se desplaza hacia la derecha si se forman agrupamientos o cadenas y hacia la izquierda si los enlaces se desordenan.

El espectro Raman obtenido para el sistema bulk (HOPG) se muestra en la figura 6.6 a), mientras que el del GO y rGO se ven en la figura 6.6 b). Una comparación con el espectro Raman de HOPG permite identificar un aparente corrimiento hacia la derecha de la banda G, ubicada en 1578 cm^{-1} en el HOPG sin defectos. Este comportamiento podría atribuirse a los defectos generados por la oxigenación del grafeno [ZLL15], el cual además explica una gran intensidad de la banda D y un ensanchamiento en todos ellos, que probablemente enmascara la presencia del pico D', también presente en sistemas carbonosos con defectos estructurales ([ÁB15], [Baj+16])

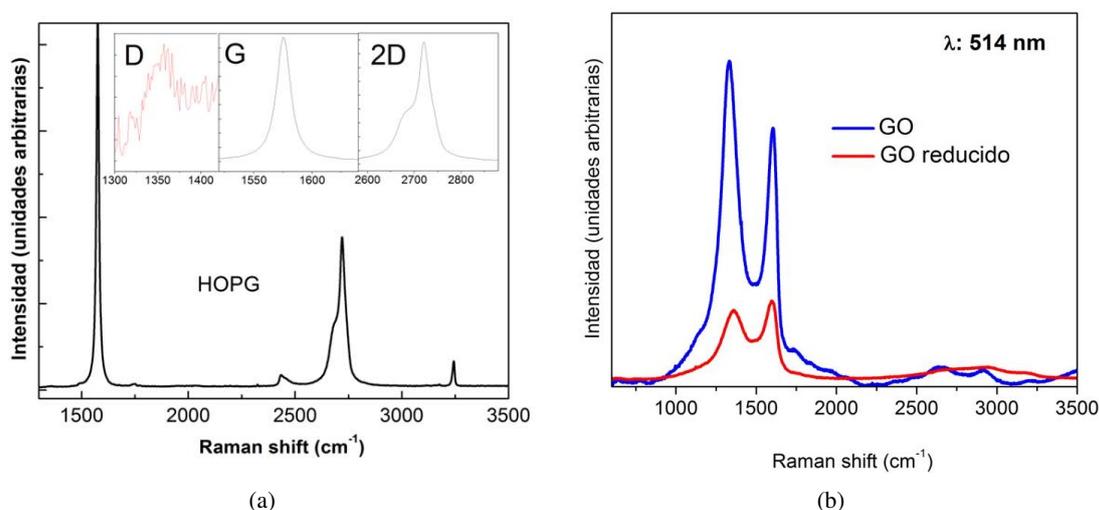


Figura 6.6: Espectro Raman de: a) HOPG. b)GO y rGO sobre un sustrato de aluminio recubierto con AuPd.

6.3 Caracterización electroquímica

En la figura 6.7 se muestra la respuesta electroquímica del GO y rGO, cuando éste actúa como recubrimiento de una superficie lisa de AuPd/Al. En ella se observa una mayor densidad de corriente en el electrodo de Al-AuPd recubierto con rGO, haciendo notable el efecto de este material sobre un sustrato inicial altamente conductor, como lo es el AuPd, razón por la cual se lo eligió como sustrato. Sin embargo, cuando la superficie de Al-AuPd se recubre con láminas de GO, se observa

una disminución en la conductividad superficial, debido a las características de material aislante del GO.

Este estudio permite no sólo corroborar las características antagónicas de estos dos materiales, sino también evaluar su potencialidad para formar nuevos sistemas mixtos que requieran ciertas regiones con conductividades eléctricas y/o capacitivas disminuidas y otras regiones con conductividad aumentada. Asimismo, este efecto también es de interés para el diseño de sensores sensibles o de detección fotovoltaica [Zha+14]. Por otro lado, también se evaluó el cambio en el grado de adhesión en el recubrimiento de GO y rGO, así como su respuesta electroquímica sobre sustratos nanoestructurados, es decir, altamente rugosas. Estos resultados forman parte de un trabajo colaborativo con el Sr. Maximiliano Merlo y el Lic. Fabricio Mayorga (ver trabajos presentados en congresos) y se muestran en el Anexo correspondiente.

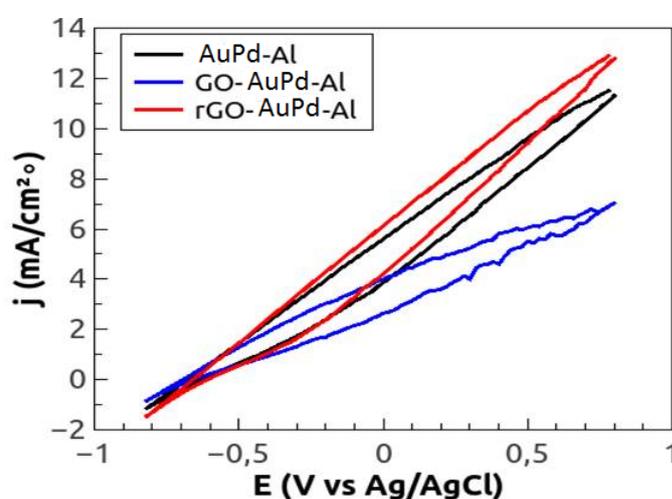


Figura 6.7: Respuesta electroquímica del aluminio recubierto con: AuPd, AuPd+GO, AuPd+rGO.

6.4 Caracterización eléctrica y magnética

En esta sección se presenta el monitoreo del cambio de la conductividad eléctrica en función de la temperatura para GO/AuPd/Al y rGO /AuPd/Al, entre 10K y 290K. El mismo se realizó empleando un sistema acoplado fuente de corriente-nanovoltímetro, por medio del método de cuatro puntas. Además, se aplicaron campos magnéticos entre -1T y 1T para evaluar si los sistemas exhiben magnetorresistencia (MR).

Los resultados se muestran en la gráfica 6.8. En ella se puede ver en verde las respuestas obtenidas para HOPG, en rojo para rGO/AuPd/Al y en azul las obtenidas para GO/AuPd/Al. Las curvas de resistividad reducida en función de la temperatura, $\Delta\rho/\rho_0$ vs T, se muestran para el rango 10 K- Temperatura ambiente (290 K). Los valores de Magnetorresistencia (MR) fueron determinados a 10 K (figura 6.9) y temperatura ambiente (figura 6.10), utilizando las siguientes

expresiones:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho(T) - \rho_0}{\rho_0}; \rho(290K) = \rho_0 \quad MR(\%) = \frac{\rho(H) - \rho_0}{\rho_0} \times 100; \rho(H = 0T) = \rho_0 \quad (6.1)$$

Estos resultados muestran que el sistema de referencia y monitoreo, HOPG, exhibe un valor de MR superior al 20% a 10K. Entre 10 y 90 K, $\Delta\rho/\rho_0$ tiene valores de pendiente mayores, mientras que a temperatura ambiente, exhibe MR por debajo del 1%. Asimismo, las curvas de $\Delta\rho/\rho_0$ vs T para los sistemas de baja dimensionalidad sobre Al-AuPd presentan cambios de pendiente suaves, excepto por encima de 250 K para el rGO y por debajo de 30 K para el GO. Para rGO/AuPd/Al no son significativos los valores de MR a 10 K. Sin embargo, para GO/AuPd/Al se observa, a temperatura ambiente y a un campo menor de 0.3 T, un valor de MR similar al obtenido en HOPG a la misma temperatura, cuando se aplica un campo de 1 T.

Estos resultados preliminares son alentadores y de acuerdo a la bibliografía, es otro atributo que podría sumarse a los ya enumerados anteriormente. Sin embargo, se requiere mayor cantidad de repeticiones para asegurar la reproducibilidad del resultado obtenido y en base a esto, un mejor entendimiento del fenómeno.

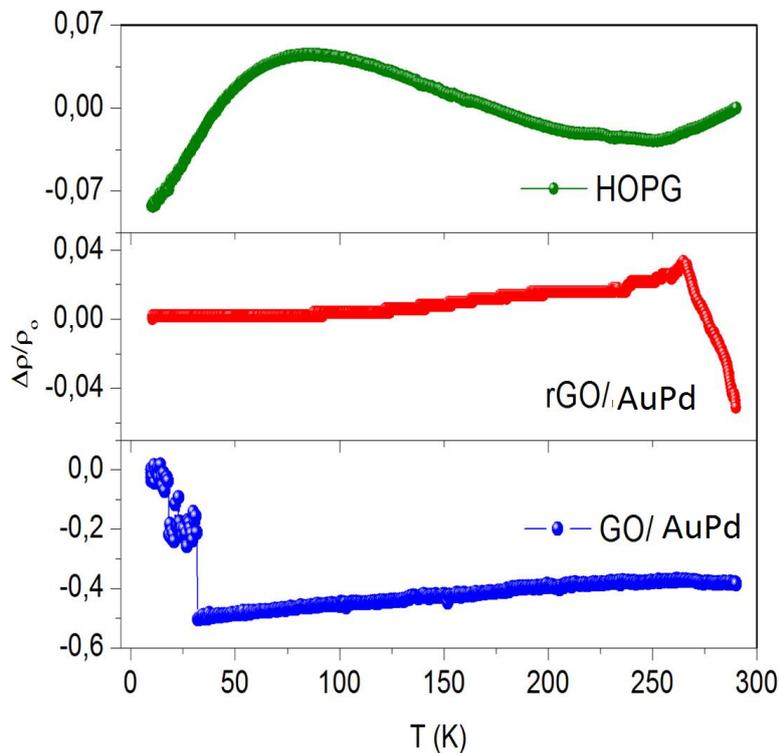


Figura 6.8: Respuesta eléctrica en función de la temperatura del HOPG, Al-AuPd+GO, Al-AuPd+rGO.

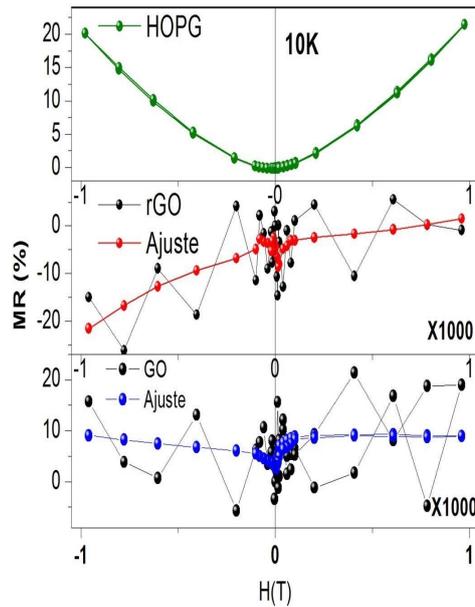


Figura 6.9: magnetorresistencia del HOPG, Al-AuPd+GO, Al-AuPd+rGO a 10K.

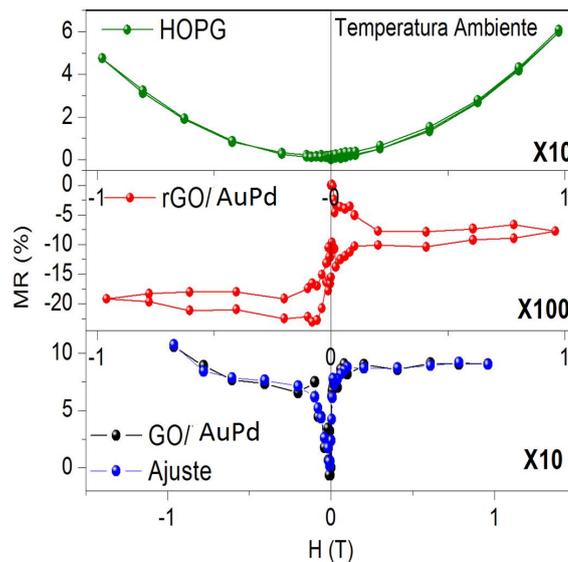


Figura 6.10: magnetorresistencia del HOPG, AuPd+GO, AuPd+rGO a 290K.

6.5 Conclusiones

Se logró realizar una multicaracterización de recubrimientos de láminas de Go y rGO sobre superficies lisas de un sustrato conductor como el Al-AuPd. Se pudo apreciar la estructura de las muestras de la cual concluimos que las láminas tienen forma irregular con tamaños que rondan las 1.3 μm de largo por 6 nm de espesor para el caso del GO y 700 nm x 50nm para el rGO.

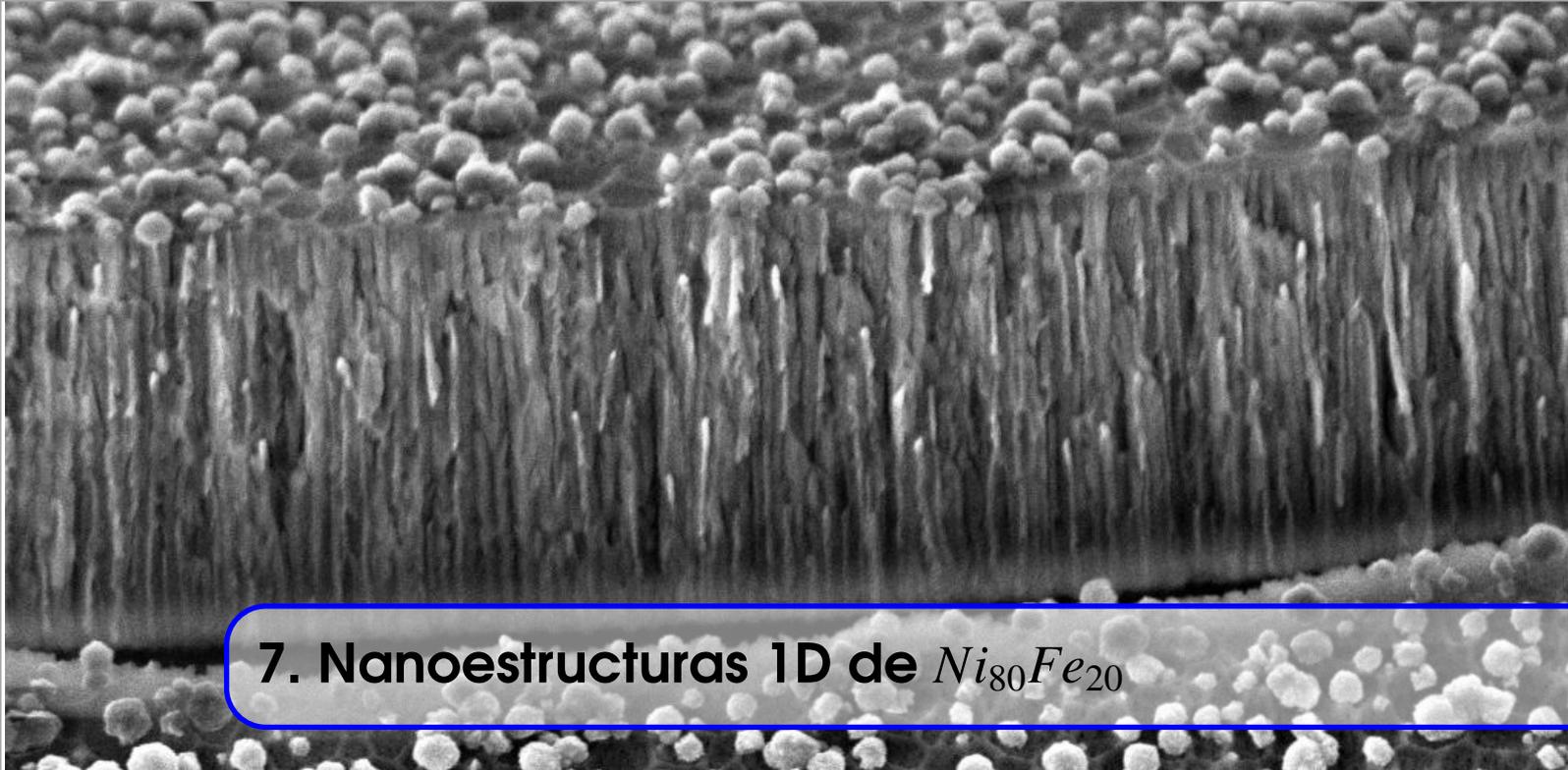
La caracterización vibracional permitió identificar los picos G y 2D distintivos de estructuras carbonosas así como el pico D debido a defectos estructurales. Se evidenció el cambio que la

presencia de defectos producen en el ancho y la intensidad de la banda D, siendo el GO el que mayor banda D presenta.

Las mediciones electroquímicas permitieron comprobar el comportamiento ohmico del sustrato de Al-AuPd y el efecto que en él se produce cuando se agrega GO o rGO.

El comportamiento de la resistencia en función de la temperatura propone realizar nuevas mediciones para verificar la validez de la misma, que en principio sería constante para ambos casos.

La MR en estos sistemas a 10K parecería presentar un comportamiento particular, en el cual la pendiente del gráfico M_r vs H cambia de acuerdo al grado de defectos de la muestra, lo que estaría en concordancia con la bibliografía existente al respecto [Zho+11].

Scanning electron microscope (SEM) image showing a dense array of vertical nanowires. The nanowires are interconnected at the top and bottom, forming a porous structure. The background is filled with small, spherical particles.

7. Nanoestructuras 1D de $Ni_{80}Fe_{20}$

7.1 NHs de NiFe ¹

Como hemos detallado en capítulos anteriores, los materiales nanoestructurados en una dimensión (1D), como los nanohilos o los nanotubos, se caracterizan por tener una gran relación de aspecto y área superficial grande, lo que les confieren propiedades únicas. Por ejemplo, los nanohilos metálicos pueden formar parte de nanodispositivos como conexiones eléctricas en nanocircuitos, como nanosensores o como nanoelectrodos de alta sensibilidad. Entre los materiales más atractivos se encuentran los nanohilos y nanotubos de permalloy ($Ni_{80}Fe_{20}$), debido a la gran estabilidad de la microestructura y a la posibilidad de controlar la misma, en comparación a los nanohilos de Ni puro [RH00]. Esto se debe a que la incorporación de Fe permite un ajuste más preciso de tales propiedades, variando la composición en forma adecuada ([Liu+03], [Zhu+01]).

En primer lugar, en este capítulo se muestran resultados de la síntesis de nanohilos magnéticos de $Ni_{80}Fe_{20}$ por electrodeposición AC en MAPs fabricadas por un doble anodizado. En la figura 7.1 se puede apreciar en un corte transversal, la morfología de los NHs de NiFe distribuidos uniformemente, contenidos en una MAP sintetizada a 20V, con diámetro de poro cercano a 20nm, mientras que en la figura 7.2 se observa también un corte transversal de la MAP conteniendo NHs de NiFe, pero cuyos poros fueron tratados químicamente para alcanzar un diámetro de poro medio de 30 nm aproximadamente. La longitud estimada de los NHs es de $(0.7 \pm 0.1)\mu\text{m}$.

En la tabla 7.1 se resumen los parámetros de las membranas utilizadas como matriz para los NHs.

Por medio de EDS (del inglés *energy dispersiv spectroscopy*), se realizó también la determinación de la composición atómica de los NHs sintetizados por electrodeposición para corroborar que

¹Recordamos que tanto las muestras de NHs como su caracterización expuestas en esta sección fueron realizadas por la directora de esta tesis en el marco de un trabajo en colaboración [Noear] con otros miembros del GCM con cuyo permiso se reproducen estos resultados.

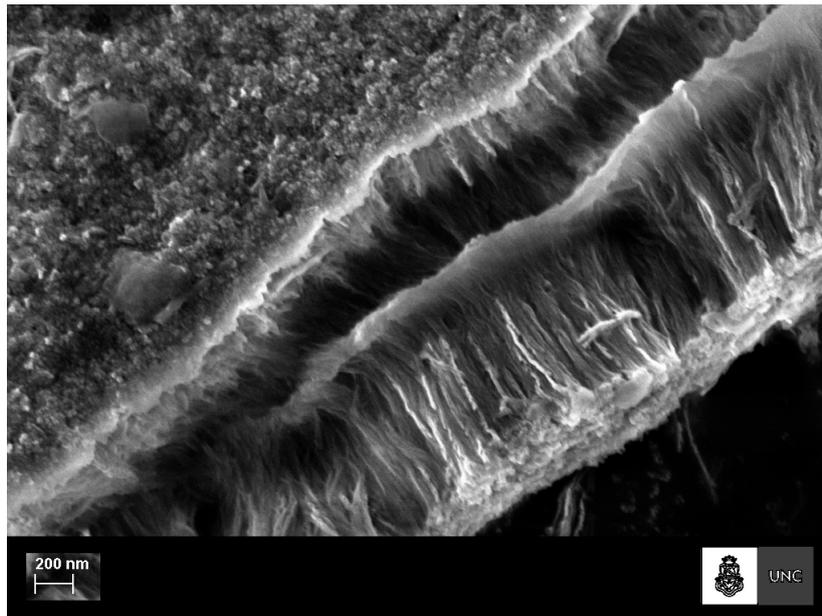


Figura 7.1: NHs de $Ni_{80}Fe_{20}$ en la matriz de una MAP con diámetro de poro de 20 nm.

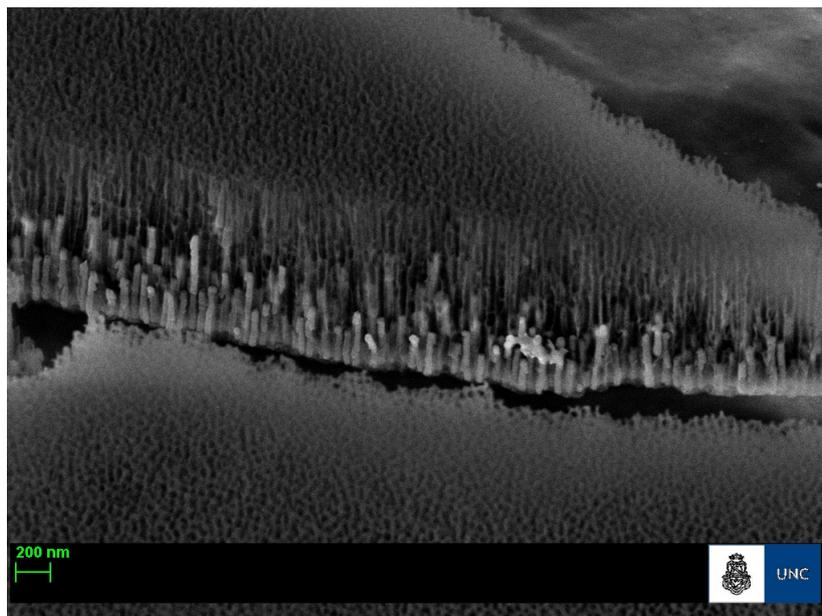


Figura 7.2: NHs de $Ni_{80}Fe_{20}$ en la matriz de una MAP tratada con ácido fosfórico, con diámetro final de poro de 30 nm aprox.

los porcentajes atómicos de cada elemento correspondan a la aleación permalloy. En la tabla 7.2 se muestran los valores obtenidos como resultado del análisis para varios arreglos de NHs.

En las figuras 7.3 a) y b) se presentan los resultados de la caracterización estructural de los NHs llevada a cabo de difracción de rayos X y espectroscopía Raman, respectivamente.

Potencial de anodizado [V]	Diámetro de poro medio [nm]	Distancia interporo [nm]	Porosidad %	Densidad de poros (10^9cm^{-1})
20	$38,6 \pm 0,4$	$74,7 \pm 0,2$	10	$16,1 \pm 0,2$

Tabla 7.1: Parámetros de las MAPs tratadas con fosfórico, utilizadas para la electrodeposición de NHs de NiFe

% atómico Fe	% atómico Ni
0,20	0,99
0,22	0,91
0,20	1,12
0,26	1,06
0,22	1,02
17,7419355	82,2580645
18 % at	82 % at

Tabla 7.2: Permalloy: Determinación de los % atómicos de cada elemento en la aleación NiFe mediante EDS

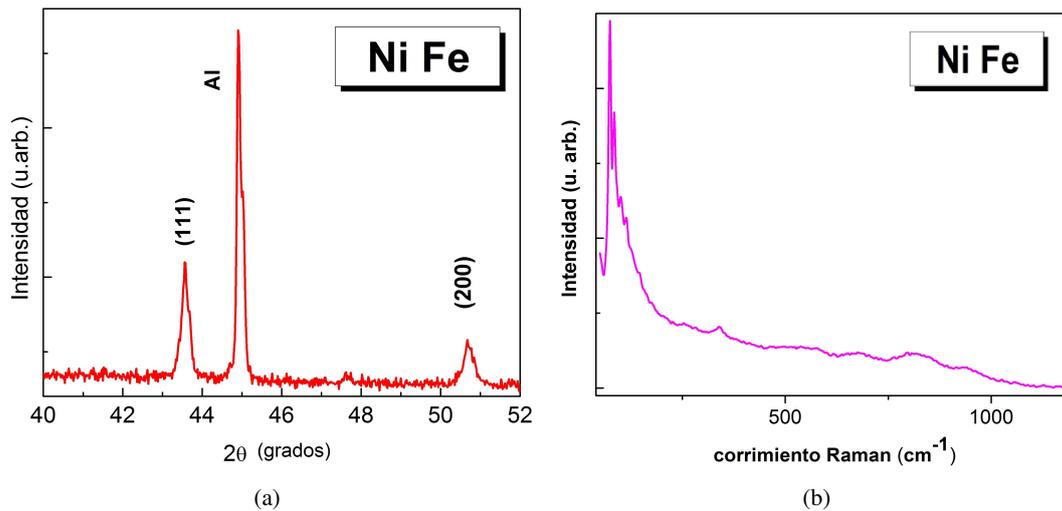


Figura 7.3: Caracterización estructural de NHs de NiFe por a) difracción de rayos X y b) espectroscopía Raman.

El patrón de difracción de los NHs evidencia que estas estructuras de permalloy son monofásicas y permite identificar dos picos: uno a 43.5° y otro a 50.7° , correspondientes a las familias de planos 111 y 200, respectivamente. El tamaño del cristalito coincide con el diámetro de poro del soporte de alúmina porosa tratado químicamente. Por otro lado, el espectro Raman de los NHs de NiFe presenta un pico notable alrededor de los 50cm^{-1} y un pico de menor intensidad en 350cm^{-1} característicos de este material. En la bibliografía, se reporta un pico centrado en 800cm^{-1} , pero esta banda no es apreciable en nuestros experimentos.

En la figura 7.4 se muestran las curvas de histéresis en función del ángulo (formado entre el eje de los hilos y el campo magnético aplicado), medidas en un VSM a temperatura ambiente. En la Tabla 7.3 se resumen los valores de H_c y M_r para NiFe a temperatura ambiente.

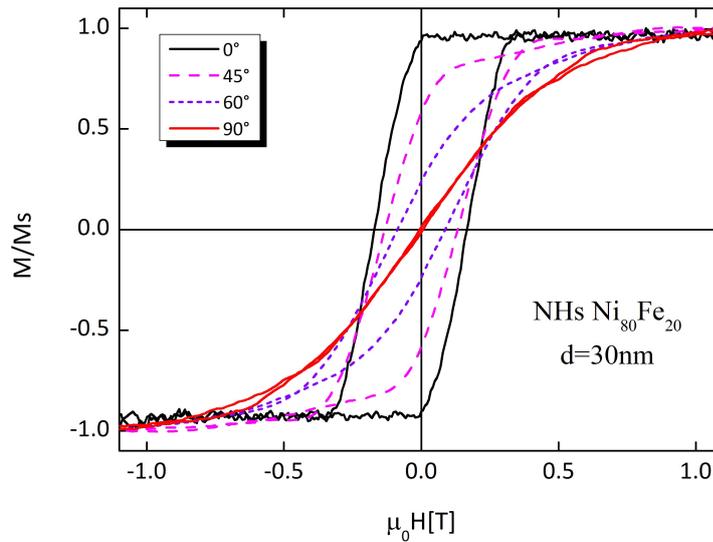


Figura 7.4: Curvas de histéresis experimentales de NHs de permalloy.

Ángulos	Mr/Ms	Hc [mT]
0°	0,93	0,16
30°	0,81	0,17
45°	0,58	0,13
60°	0,24	0,08
90°	0,01	0,01

Tabla 7.3: Valores de remanencia y coercitividad obtenidas para las curvas de histéresis de $Ni_{80}Fe_{20}$ en función del ángulo

Graficando los valores que se muestran en la tabla obtenemos el comportamiento de Hc y Mr/Ms en función del ángulo que se muestran en las figuras 7.5 a) y b), respectivamente.

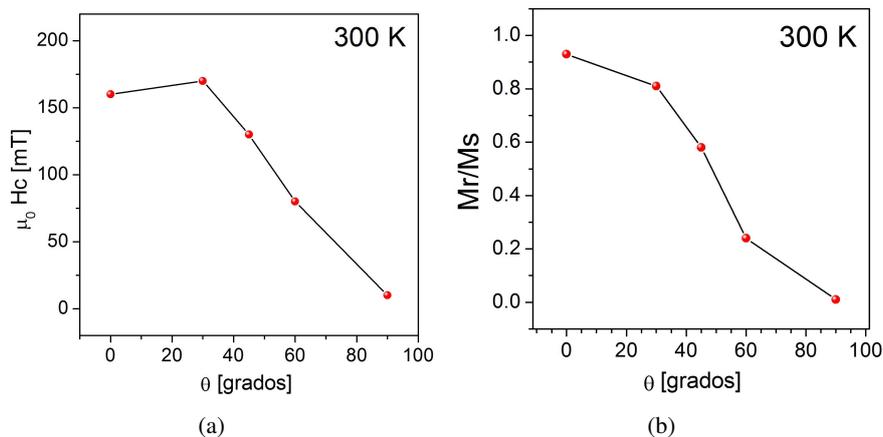


Figura 7.5: NHs de NiFe: a) Hc función del ángulo. b) Mr/Ms función del ángulo.

Se observa que los lazos de histéresis evidencian una anisotropía de forma, con una dirección de fácil magnetización paralela (PA) al eje mayor de los hilos y una dirección dura perpendicular

(PE) al mismo. Esta anisotropía es marcada en muestras con alto contenido de Ni, en las que la coercitividad crece monótonamente al disminuir la temperatura ([Par+08], [Men15]).

7.2 NTs de NiFe

En la figura 7.6 a) se muestra una micrografía de membranas de alúmina sintetizadas por HA, con diámetros de poros de 40 nm, que fue utilizada para el crecimiento de NTs de NiFe por ALD. En este caso, se emplearon 200 ciclos para obtener NTs de 1 μm aproximadamente. En la figura 7.6 b) se observa una MAP sintetizada por HA con diámetro de poros inicial de 100 nm, a la cual se le depositó NiO para formar NTs de Ni por ALD. En la micrografía se evidencia una reducción en el diámetro de poro inicial, lo que da cuenta de la formación de NTs en los canales cilíndricos, cuyo diámetro interior es de 79 nm aprox. En la figura 7.6 c) se aprecia una imagen TEM de un NT de Ni obtenido a partir de estas MAPs.

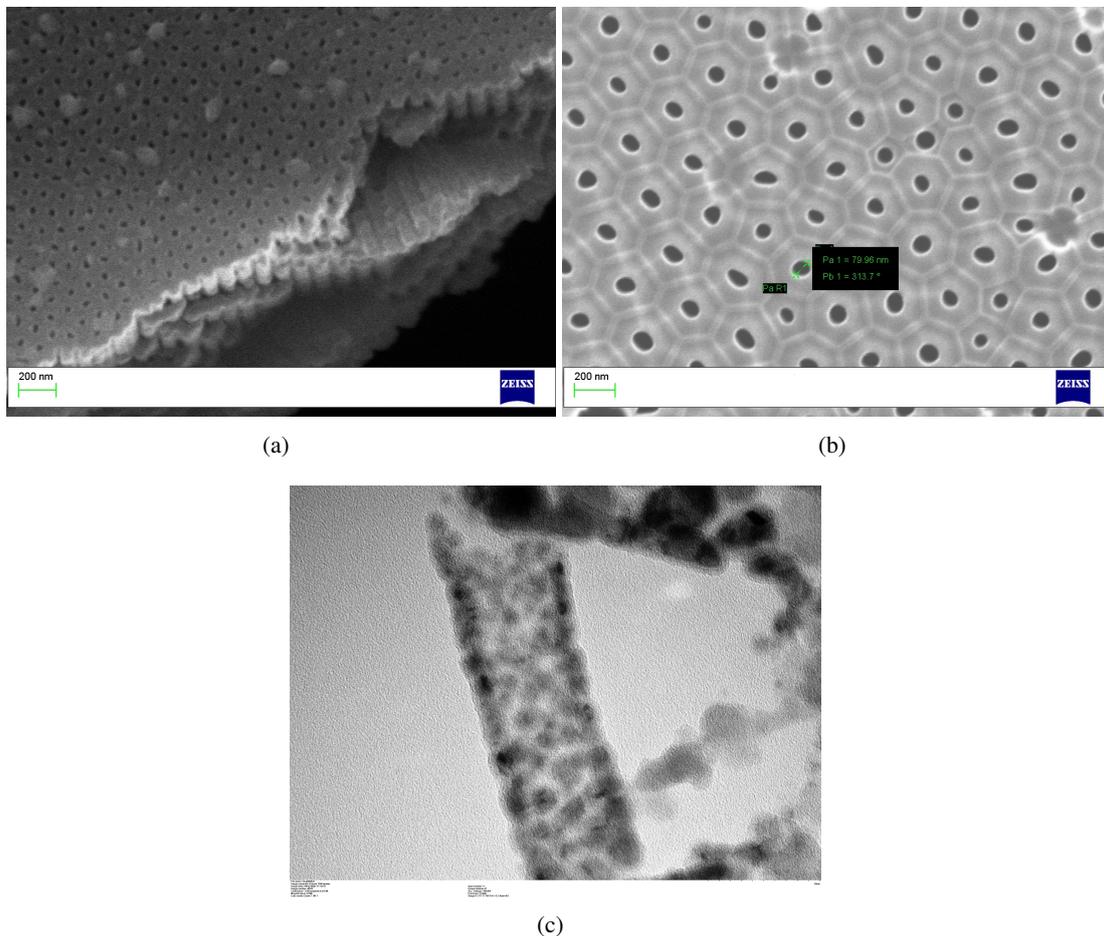


Figura 7.6: a) NTs de NiFe contenidos en MAP sintetizada a partir de HA con 40 nm de diámetro de poros. b) MAP con diámetro de poros de 100 nm obtenida por HA con NTs de Ni albergados en su matriz. c) Inset: TEM de NTs de Ni.

La caracterización magnética de los NTs sintetizados por ALD se realizó por medio del AGFM y los resultados se muestran en la figura 7.7 a). Se incluye el lazo de histéresis de NHs de NiFe con

finés comparativos. Además, también se compara el ciclo de histéresis de NTs de NiFe con NTs de Ni, utilizado como sistema de referencia (figura 7.7 b)).

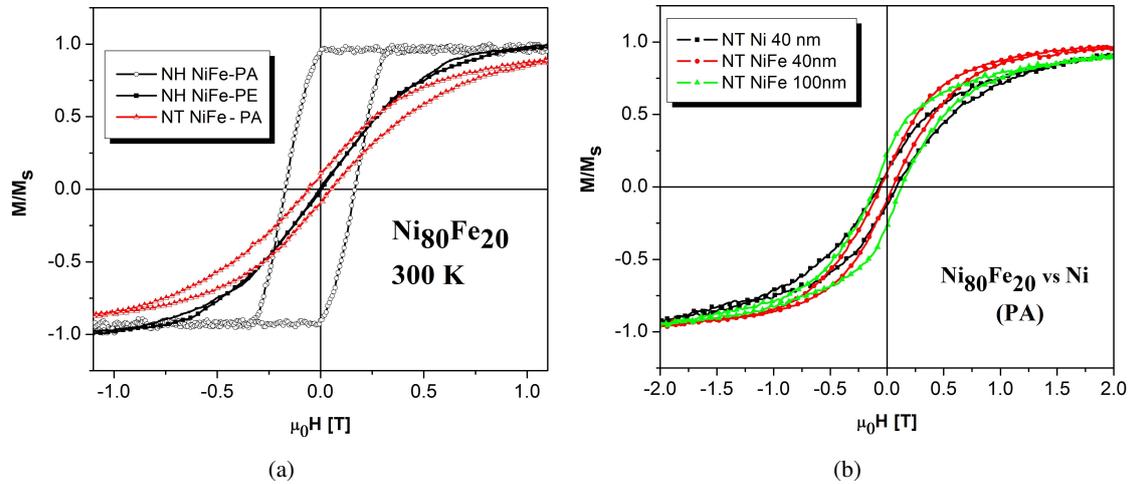
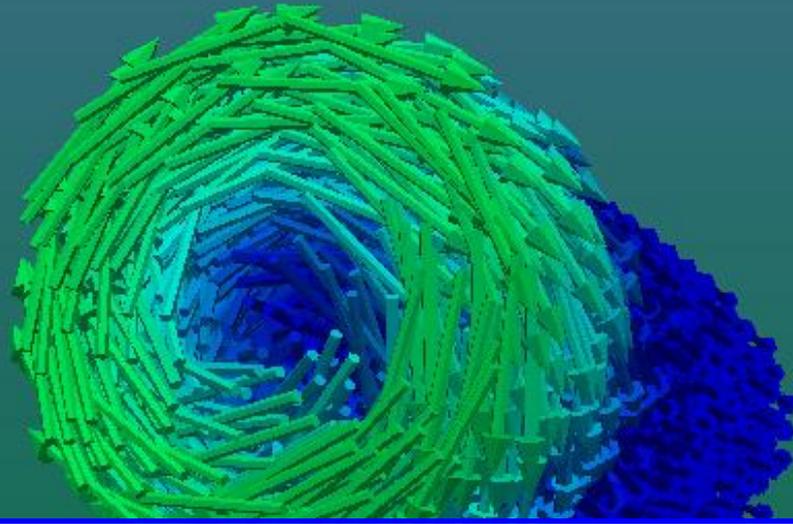


Figura 7.7: a) Curvas de histéresis de NTs y NHs de NiFe. b) Comparación de los ciclos de histéresis de NTs de NiFe con NTs de Ni medidos en la configuración PA.

Cuando se comparan los ciclos de histéresis de los NTs con los correspondientes ciclos de los NHs, en ambas configuraciones para permalloy e iguales diámetros, se observa que, en iguales condiciones de medición (PA), los NTs tienen menor coercitividad y remanencia que los NHs de NiFe, asemejándose más al comportamiento de NHs cuando éstos se miden en modo PE. Por otro parte, cuando se comparan los lazos de histéresis de los NT de NiFe con los de su sistema de referencia, Ni, con igual diámetro exterior (40 nm), se aprecia que tienen coercitividades y remanencias comparables. Esto puede deberse esencialmente al que el permalloy tiene un alto contenido en Ni. Asimismo, cuando los NTs de NiFe tienen 100 nm de diámetro externo, evidencian una coercitividad y remanencia levemente mayor que para el caso del NiFe- 40 nm de diámetro.

7.3 Conclusiones

Se sintetizaron NHs de NiFe por electrodeposición AC y NTs de NiFe y Ni por ALD, empleando como moldes MAPs, obtenidas también por técnicas distintas. Mediante la caracterización de las nanoestructuras 1D, NHs y NTs, se evidenció una distribución homogénea de NHs de NiFe, así como de NTs de permalloy. También se identificaron las bandas características del NiFe en el espectro Raman, así como la familia de planos esperados para este compuesto. Finalmente, se compararon las curvas de histéresis de ambos sistemas, siendo los NHs de NiFe los que exhiben una marcada diferencia en el H_c para los diferentes ángulos debido a la anisotropía de forma.



8. Simulación micromagnética de sistemas 1D

Los resultados obtenidos mediante las simulaciones micromagnéticas realizadas por medio del programa OOMMF serán expuestos a continuación en dos categorías. Primero se presentarán las curvas de histéresis de cada sistema y luego las imágenes de los distintos modos de reversión.

8.1 Curvas de histéresis

A continuación se muestran las curvas de histéresis de cada sistema. En los gráficos a) se presentan únicamente las de 0° y 90° mientras que en los b) se encuentran las obtenidas para cada ángulo distinguidas por colores. En el eje "x" se representa el campo $\mu_0 H$ en tesla, mientras que en el eje "z" la magnetización normalizada a la de saturación (M/M_s). Los parámetros característicos como H_c , M_r y H_s se muestran en la tabla 8.1.

Si se comparan las curvas de un mismo sistema para distintos diámetros se tiene que:

- NiFe: Se puede ver que la coercitividad disminuye cuando el diámetro aumenta. Este comportamiento es consistente con el efecto que le atribuimos a la anisotropía de forma. En efecto, al disminuir la relación de aspecto la anisotropía de forma también disminuye por lo cual se vuelve más fácil magnetizar la muestra en la dirección del campo lo que conlleva a que la coercitividad disminuya. La magnetización de remanencia disminuye levemente en el caso de 0° cuando el diámetro aumenta. El campo de saturación baja a la mitad en el caso de 0° cuando el diámetro pasa de 40 nm a 100 nm y disminuye en un 2% cuando la medición es a 90° .
- Ni: Observamos que la coercitividad disminuye aproximadamente un 70% cuando el diámetro aumenta (para el caso de 0°) este efecto puede explicarse de igual manera que para el caso del NiFe. La magnetización de remanencia disminuye levemente en el caso de 0° cuando el diámetro aumenta. El campo de saturación baja aproximadamente un 70% en el caso de 0°

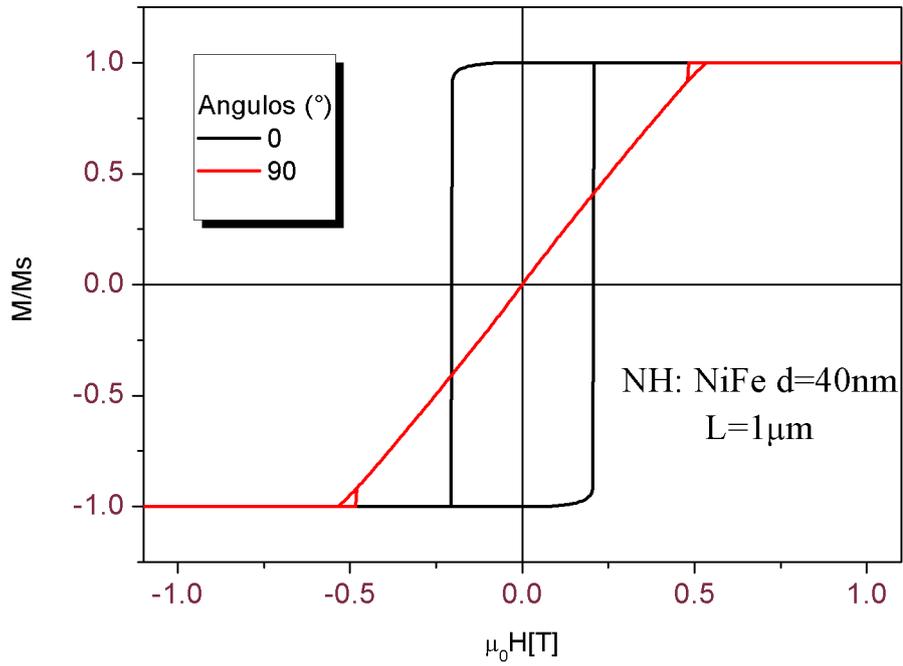
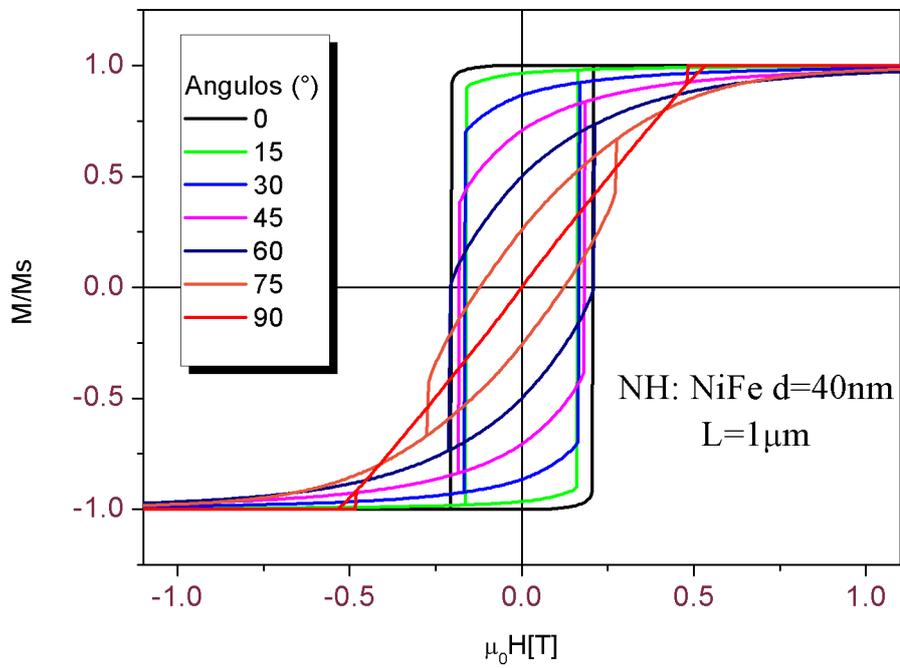
(a) Curvas de 0° y 90° (b) Curvas de 0° , 15° , 30° , 45° , 60° , 75° y 90°

Figura 8.1: Curvas de histéresis de NH de NiFe de 40nm de diámetro

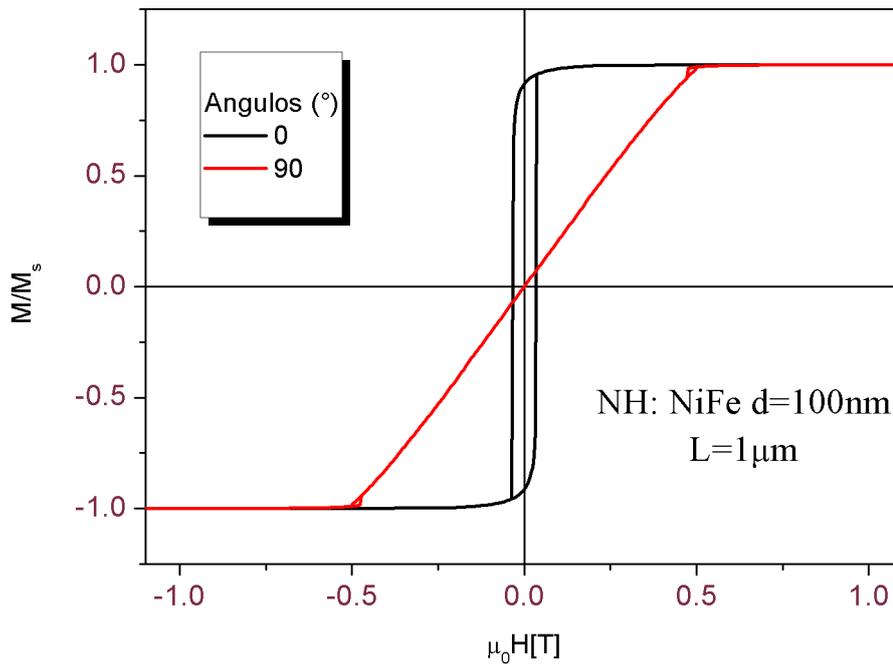
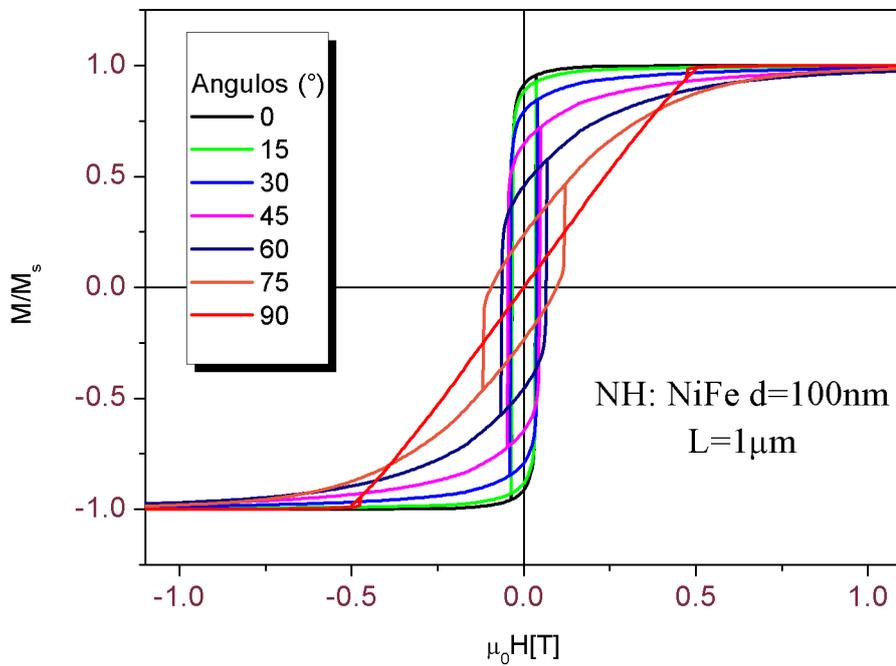
(a) Curvas de 0° y 90° (b) Curvas de 0° , 15° , 30° , 45° , 60° , 75° y 90°

Figura 8.2: Curvas de histéresis de NH de NiFe de 100nm de diámetro

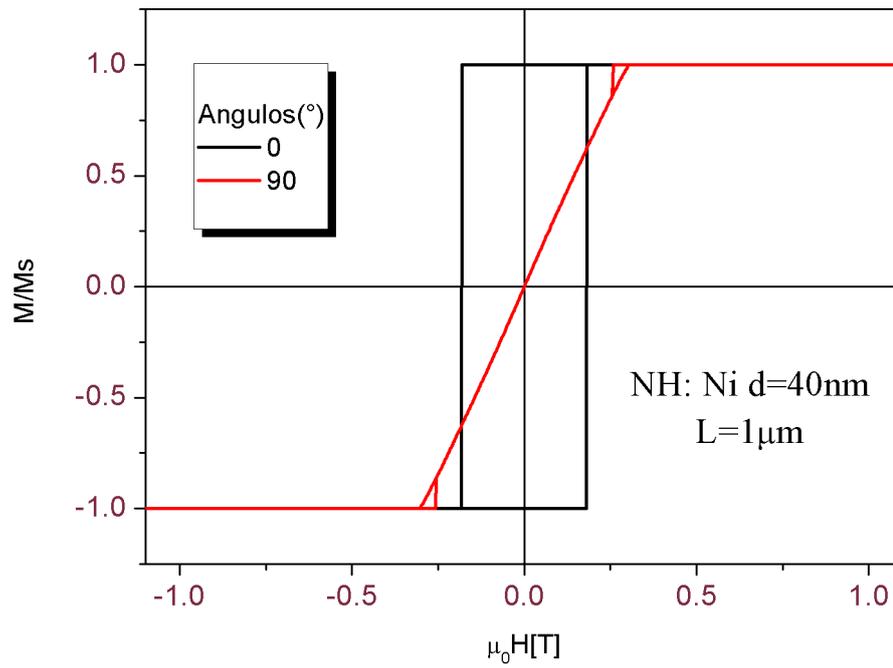
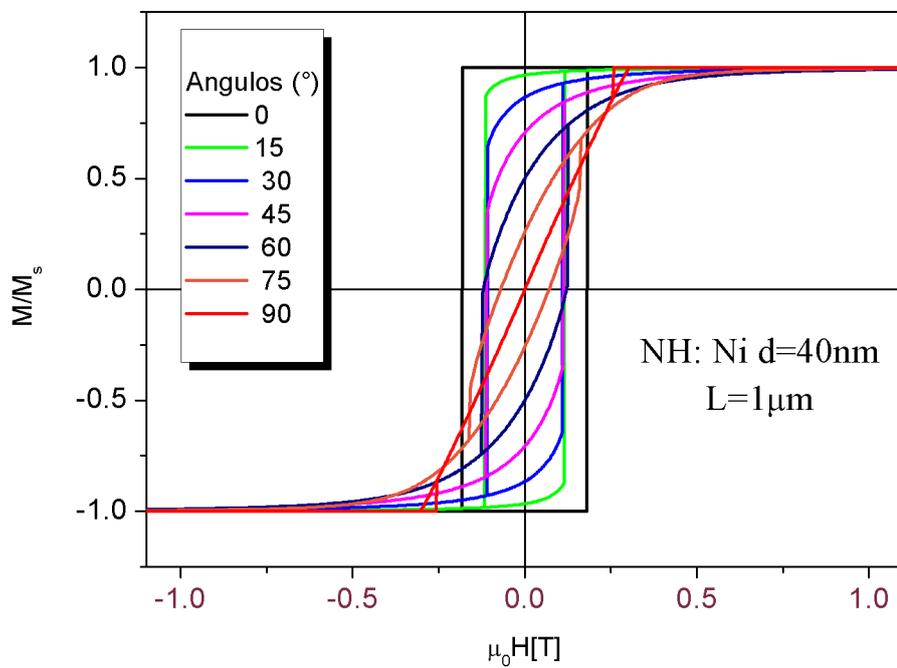
(a) Curvas de 0° y 90° (b) Curvas de 0° , 15° , 30° , 45° , 60° , 75° y 90°

Figura 8.3: Curvas de histéresis de NH de Ni de 40nm de diámetro

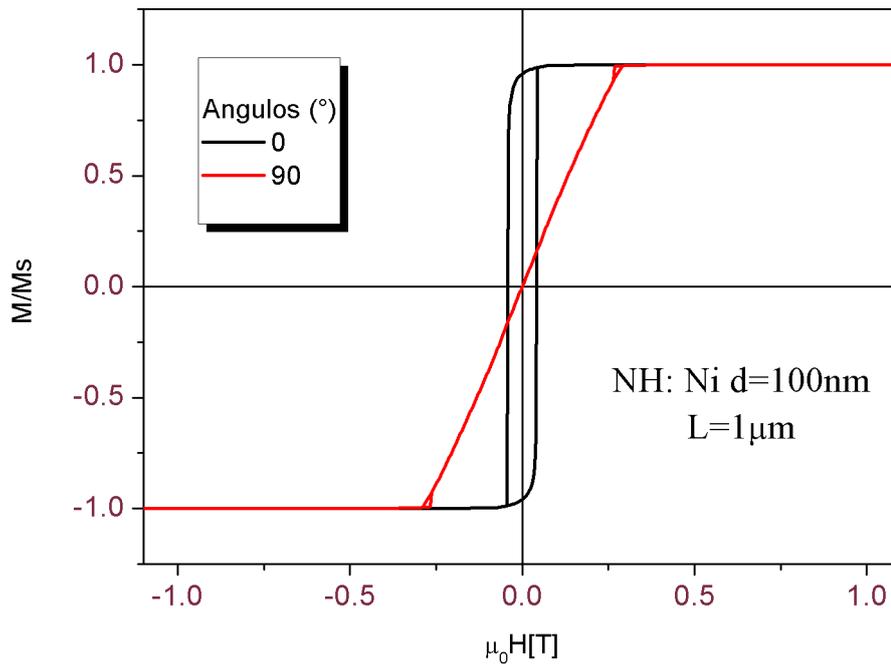
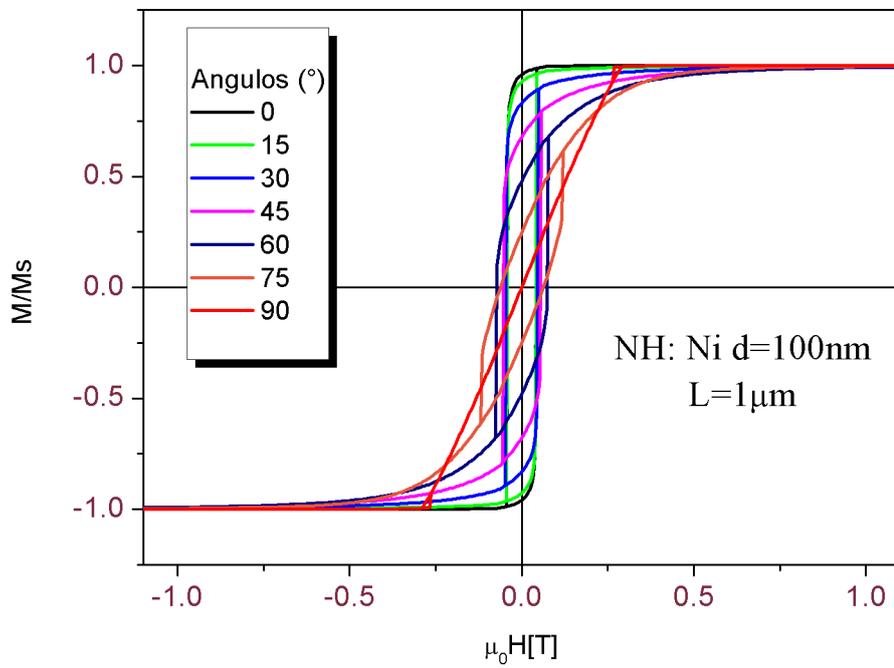
(a) Curvas de 0° y 90° (b) Curvas de 0° , 15° , 30° , 45° , 60° , 75° y 90°

Figura 8.4: Curvas de histéresis de NH de Ni de 100nm de diámetro

NHs					
Característica/ Material		Ángulo	Coercitividad [T]	Mr/Ms	H de Saturación [T]
NiFe	40nm	0°	0,2060	0,9978	0,2082
		90°	0,0000	0,0000	0,5322
	100nm	0°	0,0334	0,9143	0,2022
		90°	0,0000	0,0000	0,5105
Ni	40nm	0°	0,1814	0,9986	0,1826
		90°	0,0000	0,0000	0,3050
	100nm	0°	0,0417	0,9588	0,0737
		90°	0,0000	0,0000	0,2926

Figura 8.5: Tabla que exhibe la el campo corecitivo (H_c), la magnetización de remanencia normalizada a la saturación (M_r/M_s) y el campo de saturación (H_s) para 0° y 90° en NHs simulados de NiFe y Ni en sus dos diámetros

cuando el diámetro pasa de 40 nm a 100 nm y disminuye en un 3 % cuando la medición es a 90° .

Si ahora comparamos distintos sistemas que tienen un mismo diámetro notamos que:

- 40 nm: la coercitividad es aproximadamente un 12 % mayor en el caso del NiFe a 0° . La magnetización de remanencia es igual para ambos sistemas y ambos ángulos. El campo de saturación es casi un 50 % mayor en el caso del NiFe. En rasgos generales, podemos decir que las curvas de NiFe presentan una forma más redondeada comparadas con las de Ni que por ejemplo a 0° , que es el caso más notorio, es completamente rectangular.
- 100 nm: por el contrario la coercitividad es 20 % mayor en el caso del Ni a 0° e igual para 90° . La magnetización de remanencia aumenta levemente en el caso de 0° cuando se trata de NH de Ni. El campo de saturación es proximadamente un 50 % menor en el Ni que en el NiFe.

Observando los gráficos que contienen todos los ángulos podemos notar un comportamiento peculiar que se repite para ambos sistemas en los dos diámetros y es que la coercitividad disminuye cuando el ángulo aumenta hasta llegar a 30° . A partir de ese momento comienza a aumentar mientras el ángulo también lo hace para luego caer a cero cuando el valor de θ es igual a 90° . Este cambio que se observa en las curvas puede explicarse de la siguiente manera: debido a la alta relación de aspecto que exhiben los NHs es que existe un eje de fácil magnetización a lo largo del eje del hilo, y un plano de difícil magnetización perpendicular al mismo. De esta forma, cuando $\theta = 0^\circ$ el hilo se magnetiza fácilmente, y los momentos tienden a permanecer alineados con el eje, por lo que se necesita un campo magnético grande para sacar a los momentos de esta posición energéticamente favorable. Es por esto que es de esperarse que para este ángulo las curvas de histéresis exhiban una alta coercitividad. Por otro lado, cuando $\theta = 90^\circ$, el sistema se magnetiza a lo largo de una dirección que no le es favorable. Esto implica que una pequeña variación en el campo, conlleva a un rápido cambio en la magnetización, ya que los momentos magnéticos tienden

a permanecer alineados de forma perpendicular al campo que se le aplica y no requiere de un campo grande para apartarse de esa configuración. Por lo que, es de esperarse que la curva de histéresis no exhiba coercitividad. Ángulos intermedios exhibirán comportamientos dependientes del modo de reversión de la magnetización del hilo que serán estudiados en la siguiente sección. En las figuras 8.6 se resume este análisis.

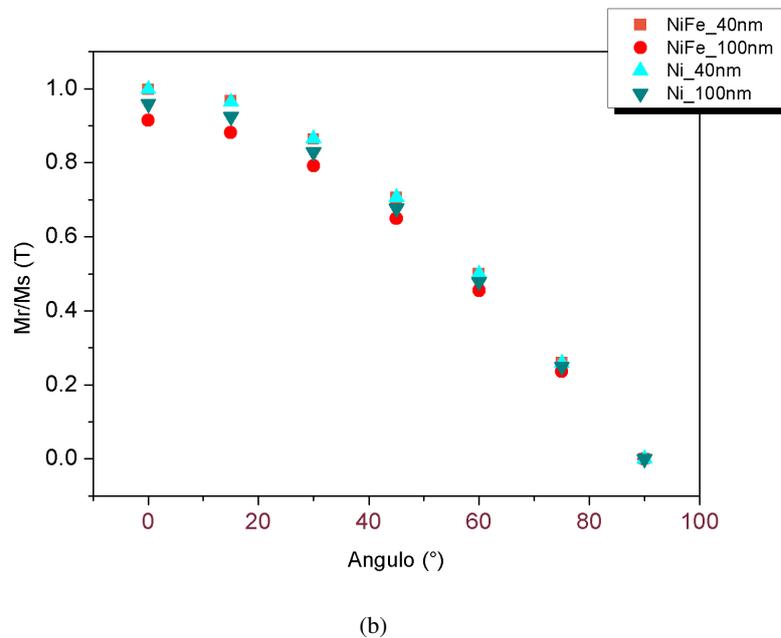
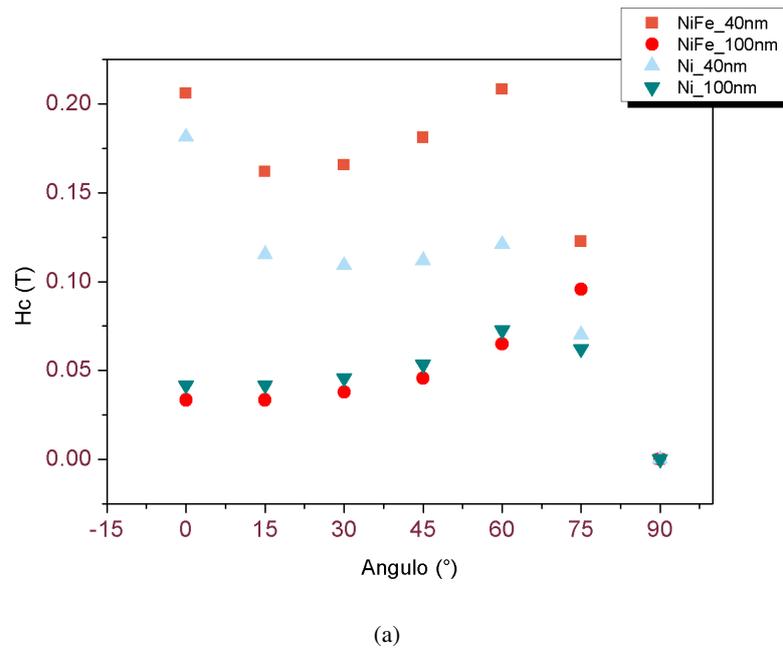


Figura 8.6: a) Campo coercitivo en función del ángulo. b) Magnetización remanente normalizada a la de saturación en función del ángulo

8.2 Modos de reversión de $Ni_{80}Fe_{20}$ vs Ni

En las figuras (de la 8.7 a la 8.12) se muestran los distintos pasos del proceso de reversión de los NHs de NiFe y Ni en sus dos diámetros y en las configuraciones de campo paralelo y perpendicular al eje de fácil magnetización. En ellos se exhibe, en escala de colores de azul al rojo, los vectores que están alineados paralelos y antiparalelos al campo aplicado, respectivamente. Cabe aclarar que la simulación inicia con el sistema saturado en la dirección paralela al campo y muestra como revierte para la dirección antiparalela. Este proceso se realiza de esta forma para ahorrar tiempo computacional en simular el proceso de magnetización inicial. Complementando estos resultados con las curvas de histéresis anteriormente expuestas se realiza un análisis que se expone en las próximas secciones.

8.2.1 Nanohilos de 40 nm de diámetro

Se observan diferentes comportamientos como función del material y del ángulo. Para el caso de NiFe, de las curvas de histéresis obtenidas, se observa que las muestras exhiben un comportamiento no monótono, donde la coercitividad disminuye, luego aumenta, llega a un máximo, y luego disminuye nuevamente. Un análisis correlacionado entre los resultados de la simulación (de las curvas de histéresis y los modos de reversión) para la configuración paralela y perpendicular de este material, permite observar que en los NHs de NiFe:

- Cuando el ángulo entre el campo aplicado y el eje del NH es menor que 60° , el sistema revierte mediante nucleación y propagación de una pared tipo *vórtice* (figura 8.7). Esto puede inferirse a partir de la observación de la disminución en la coercitividad a medida que aumenta el ángulo, donde los espines que rotan se encuentran tangentes a las paredes del hilo. Este modo de reversión es esperable en este tipo de geometrías, ya que en el centro del cilindro los momentos se alinean a lo largo del eje debido a la anisotropía de forma. Como en los extremos la influencia de la misma disminuye, esto le permite a los momentos curvarse siguiendo la forma cilíndrica del nanohilo y formar un vórtice ([Cha+12], [Sal+13], [LPE12], [SPE14] y [Tej+14]).
- Cuando el ángulo entre el campo aplicado y el eje del NH es mayor que 60° , el sistema revierte mediante una pared *transversal* (figura 8.8). Este proceso ocurre en dos etapas: primero se forma una pared en el centro y se propaga hacia los extremos provocando que los momentos se alineen en la dirección \hat{z} . Una vez alineados en esta dirección se forman paredes transversales en ambos extremos que luego se propagan hacia el centro generando que la muestra quede magnetizada finalmente en la dirección \hat{y} [LPE12].

Por otra parte, una comparación de NiFe enriquecido en Ni, con el sistema afín puro, es decir, nanohilos de Ni, muestra la diferencia en función del material. En efecto los nanohilos de Ni de 40 nm revierten mediante la nucleación y propagación de una *pared transversal* para ángulos menores a 90° (ver figura 8.9), siendo el modo *rotación pseudocoherente* para 90° ver figura 8.10). Esto puede verse en la figura correspondiente a 90° , no así en la figura correspondiente a 0° , ya que el paso elegido es muy largo y no llega a visualizarse la reversión. La reversión mediante este tipo de paredes da lugar a un comportamiento monótono decreciente en la coercitividad (disminuye a

medida que aumenta θ), lo cual se evidencia en las curvas de histéresis de este sistema.

El análisis comparativo entre sendos sistemas, NiFe y Ni, muestra que cuando consideramos nanohilos cuyos parámetros geométricos están en el límite entre dos mecanismos de reversión, los cambios en la composición de los hilos producen grandes cambios en sus propiedades magnéticas, como se observa en la curva de la coercitividad 8.6.

8.2.2 Nanohilos de 100 nm de diámetro

Los nanohilos de 100 nm de diámetro exhiben un comportamiento independiente del material, pero dependiente del ángulo theta. Así tanto en los NHs de NiFe con diámetro de 100 nm como en los de Ni de igual diámetro, se ve claramente que:

- Para ángulos menores a 75° , se tiene que los hilos revierten mediante la nucleación y propagación de paredes tipo vórtice (figura 8.11), mientras que
- Para ángulos mayores a 75° , revierten mediante una pared transversal. En este caso, la nucleación de una pared de dominio transversal se origina en el centro del NH, y luego se propaga hacia los extremos, orientando los momentos en la dirección \hat{z} . Inmediatamente después las paredes se nuclean en los extremos y se propagan hacia el centro, orientando los momentos magnéticos en la dirección \hat{y} (figura 8.12).

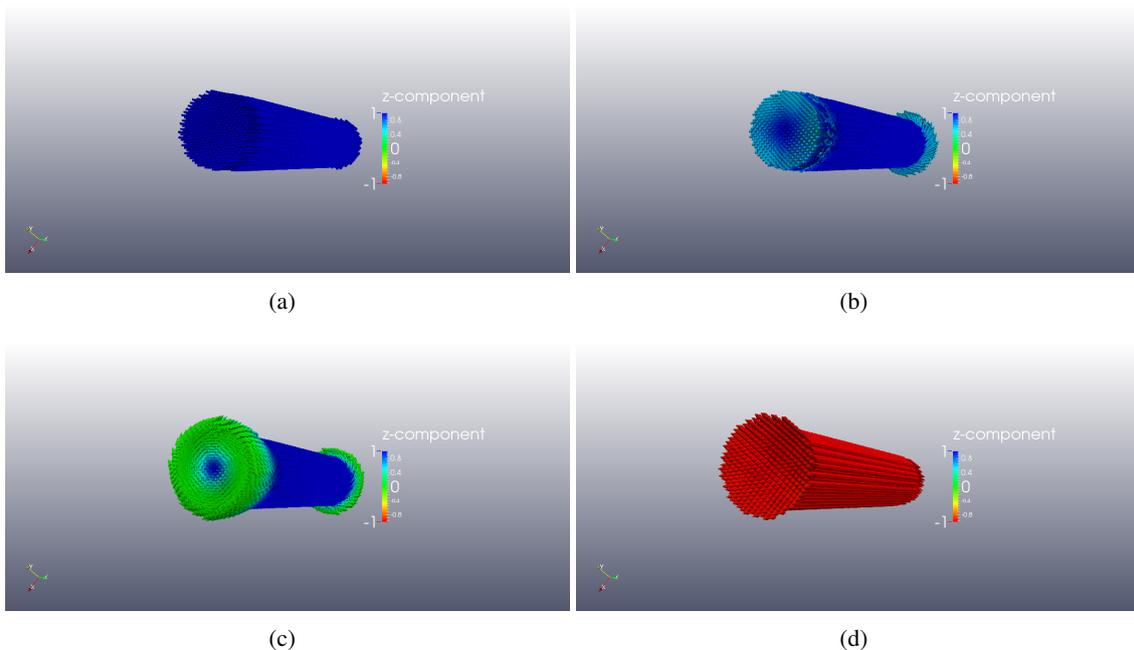


Figura 8.7: Reversión en NH de NiFe de 40 nm de diámetro cuando el campo es aplicado a 0° respecto al eje fácil

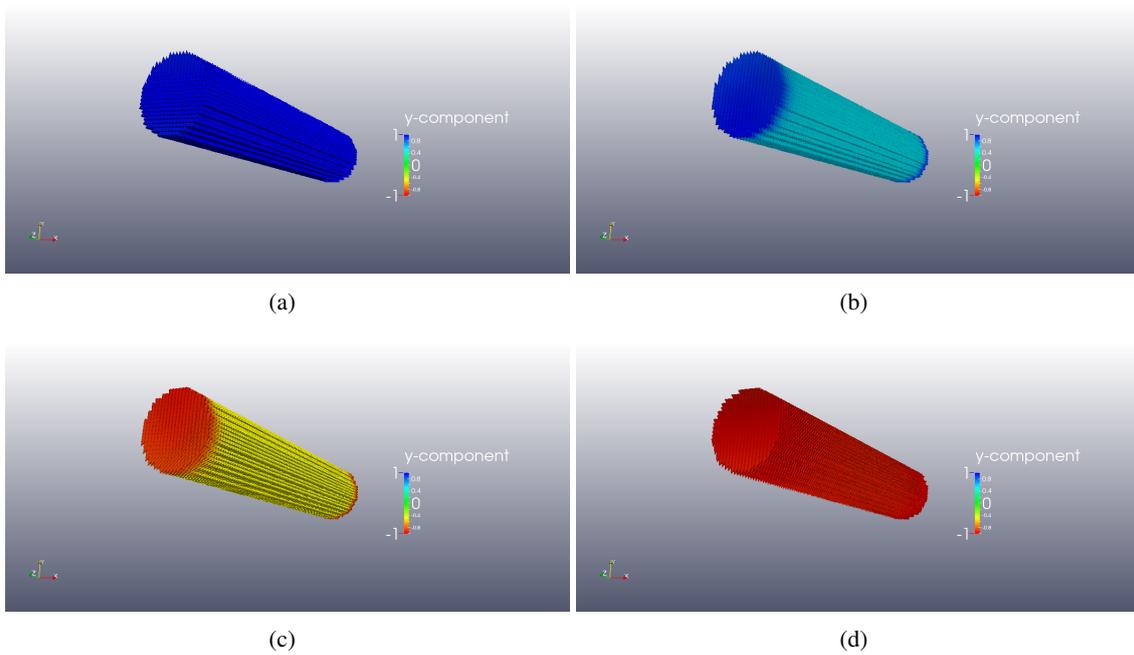


Figura 8.8: Reversión en NH de NiFe de 40 nm de diámetro cuando el campo es aplicado a 90° respecto al eje fácil

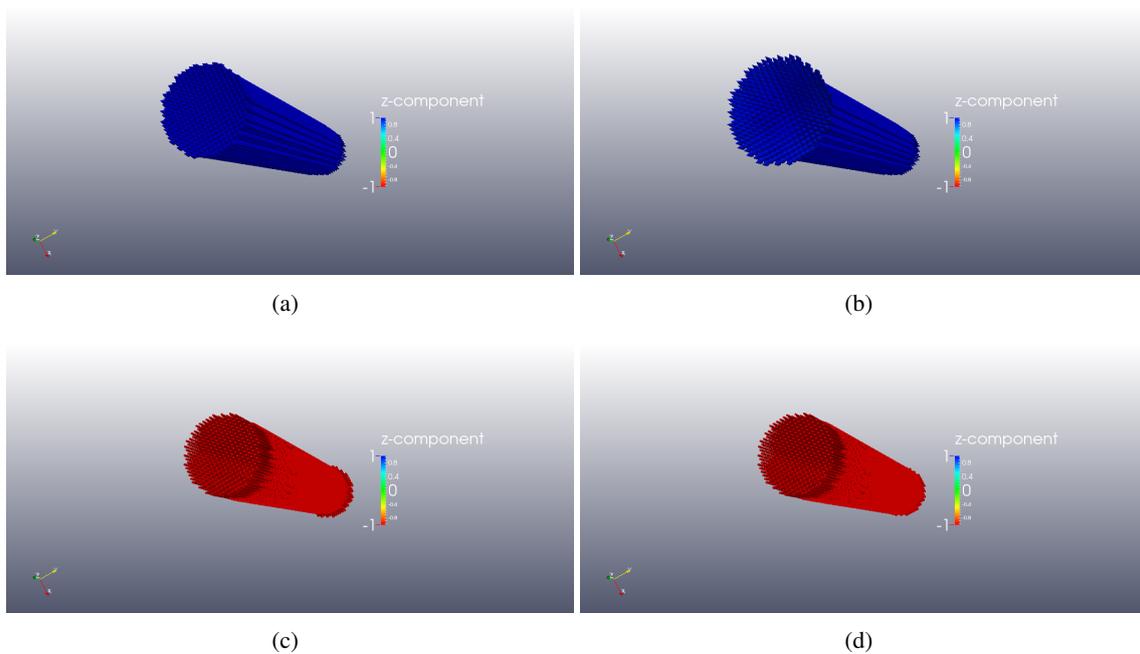


Figura 8.9: Reversión en NH de Ni de 40 nm de diámetro cuando el campo es aplicado a 0° respecto al eje fácil

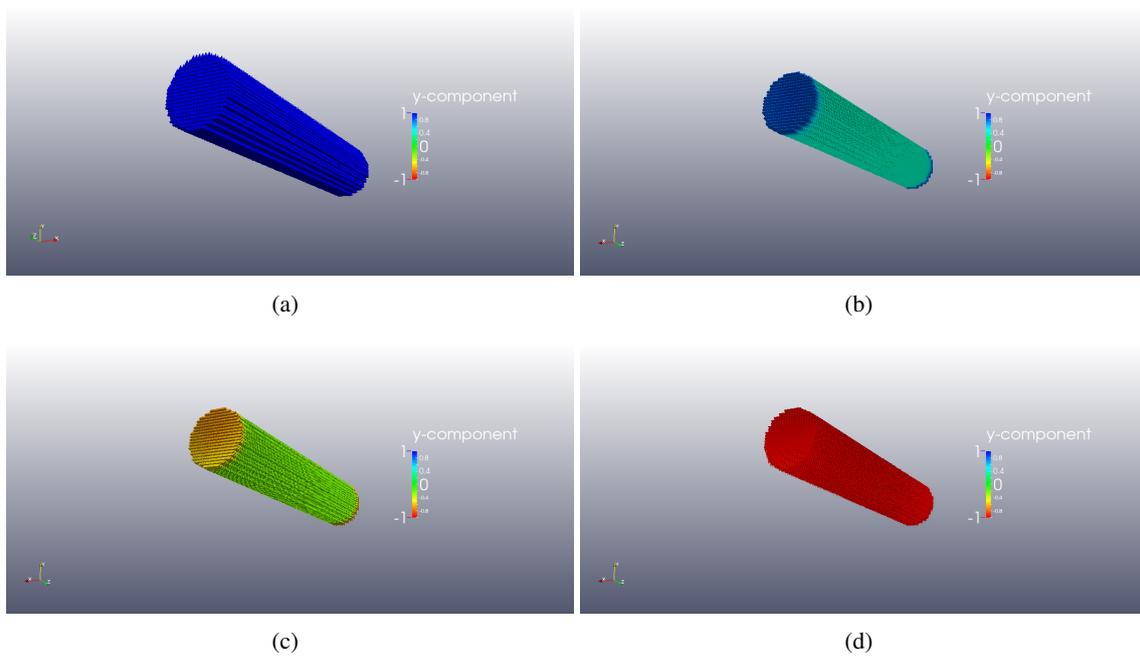


Figura 8.10: Reversión en NH de Ni de 40 nm de diámetro cuando el campo es aplicado a 90° respecto al eje fácil

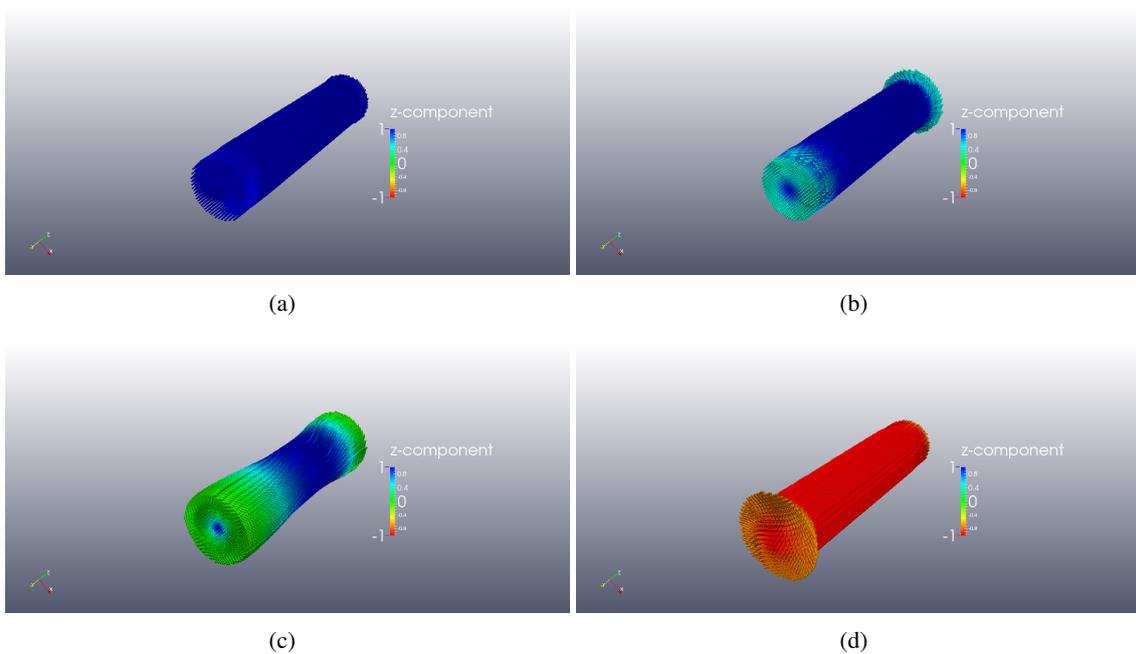


Figura 8.11: Reversión en NH de Ni de 100nm de diámetro cuando el campo es aplicado a 0° respecto al eje fácil

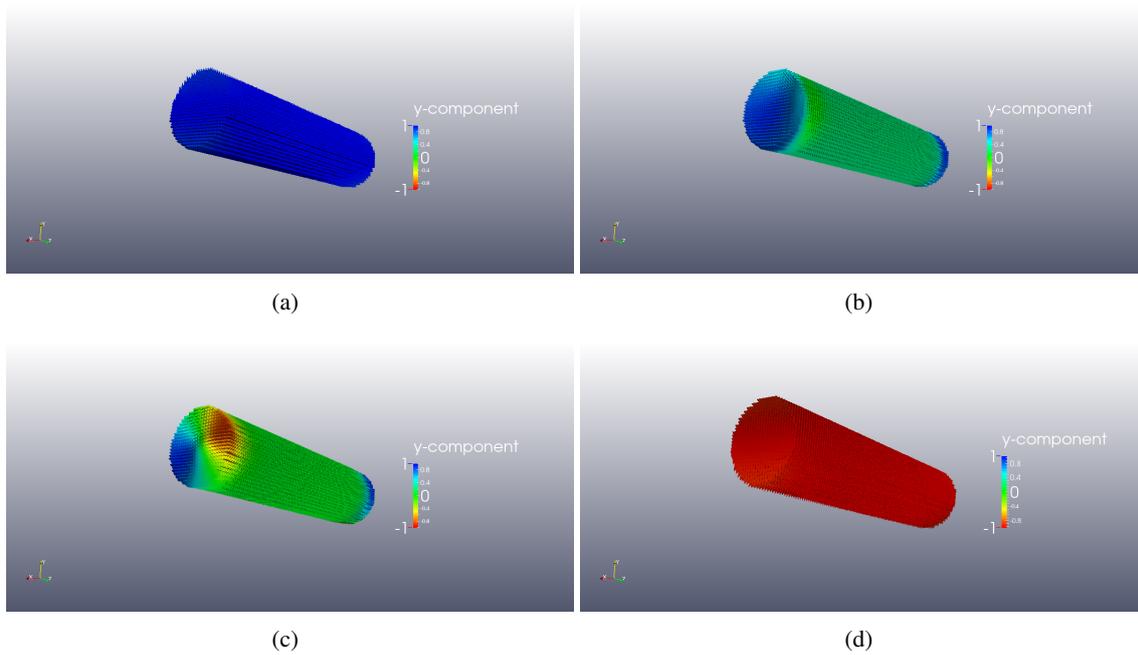
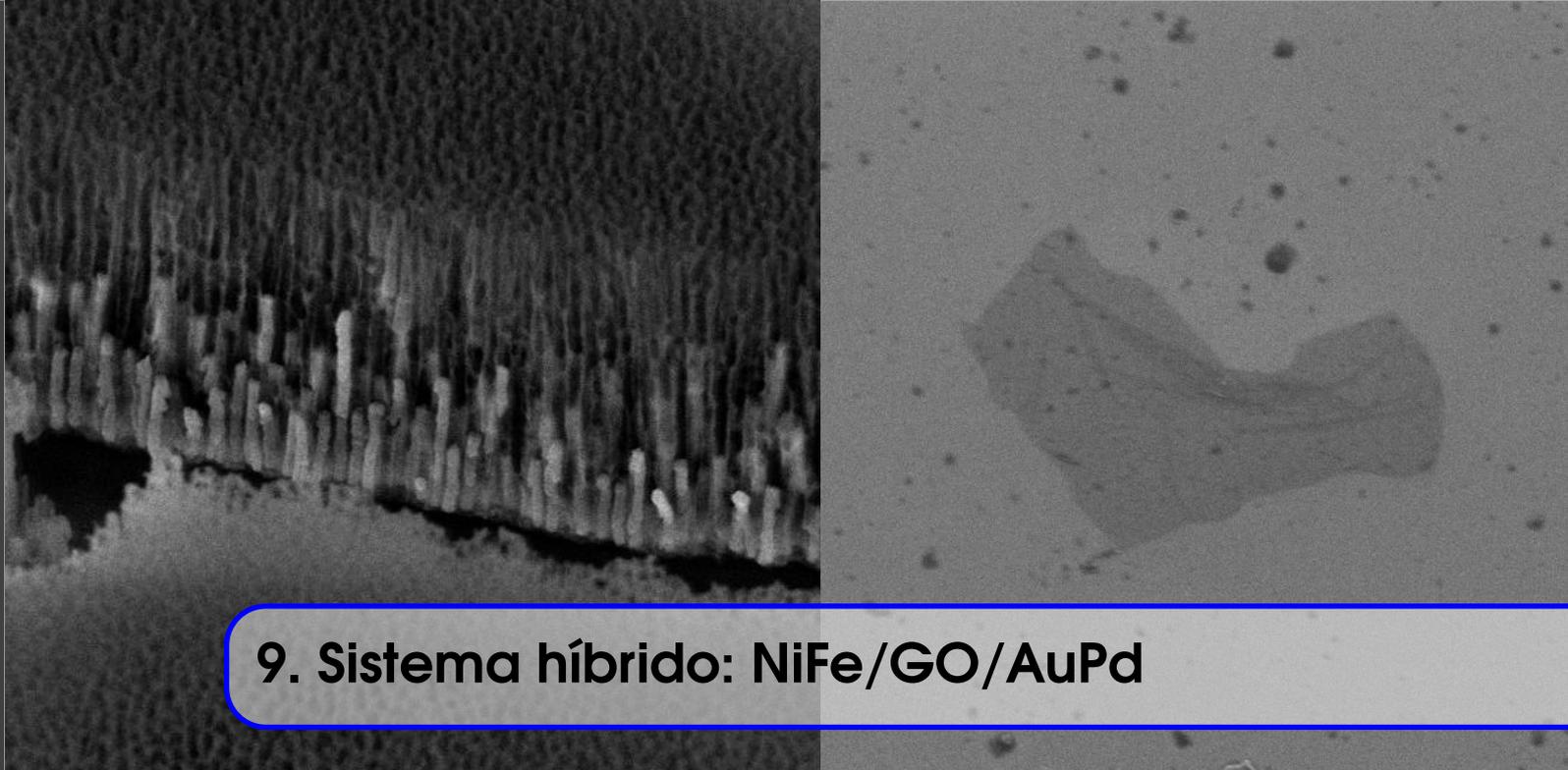


Figura 8.12: Reversión en NH de Ni de 100 nm de diámetro cuando el campo es aplicado a 90° respecto al eje fácil

8.3 Conclusiones

Se ha logrado simular sistemas magnéticos nanométricos con geometría cilíndrica para distintos materiales, diferentes diámetros y distintos ángulos de aplicación del campo magnético. Esto permite comparar los resultados obtenidos con lo medido experimentalmente. En general el comportamiento para el sistema de NiFe es muy similar a lo que se observa en el capítulo Nanoestructuras 1D de $Ni_{80}Fe_{20}$. Lo que se destaca es que a diferencia de los datos experimentales, en la simulación el comportamiento de la coercitividad es distinto. Por ejemplo en el caso de NH de NiFe de 40 nm de diámetro (figura 8.6), el H_c no disminuye siempre a medida que el ángulo aumenta, como se observa en las curvas de histéresis experimentales del capítulo anterior, sino que disminuye para ángulos entre 0° y 20° , luego aumenta cuando el campo es aplicado entre 20° y 60° para disminuir abruptamente cuando llega a 90° . Sin embargo, esta discrepancia en los resultados es esperable, ya que al realizar la simulación hemos considerado que tenemos un único NH aislado, pero en la práctica esto no ocurre, tenemos cientos de nanohilos en cada pequeña región de membrana y el campo dipolar que genera cada uno de ellos afecta sus vecinos [Men15]. Queda como proyección de este trabajo profundizar en los modelos teóricos que sustentan estos fenómenos.



9. Sistema híbrido: NiFe/GO/AuPd

Como hemos visto en capítulos anteriores, los derivados del grafeno de interés en este trabajo, es decir, el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO), no son materiales de naturaleza magnética. En general, todos los sistemas basados en el carbono son diamagnéticos. Por esta razón, se exploran en la actualidad nuevas formas de generar familias de carbonos magnéticos para distintas aplicaciones nanotecnológicas.

En este capítulo mostramos los resultados de caracterización estructural, vibracional y electroquímica obtenidos para el sistema híbrido NiFe/GO/AuPd/Al. Esta propuesta surge no sólo de las tendencias en la bibliografía, sino fundamentalmente del conocimiento adquirido en los capítulos previos, en los cuales se obtuvieron conclusiones claras sobre la preparación y caracterización de láminas de GO depositadas sobre una superficie conductora lisa de Al-AuPd y por otra parte, sobre la síntesis y comportamiento de nanohilos de $Ni_{80}Fe_{20}$.

En la figura 9.1 se grafican los patrones de difracción de los tres sistemas que se preparan en forma secuencial. En el caso del GO/AuPd-Al, se identifican a 38° y 45° las familias de planos 111 y 200, correspondientes al AuPd/Al. En 11° se aprecia el pico 002, correspondiente al GO. Para el caso del rGO, no se observa un pico definido, sino una estructura ancha entre 15° y 30° , que de acuerdo a la bibliografía [ZLL15], puede asignarse a la familia de planos 002 del rGO. Para el sistema completo, se aprecian los picos ya mostrados en el patrón de difracción de NHs de $Ni_{80}Fe_{20}$ (capítulo de sistemas magnéticos 1D), así como los picos correspondientes a la familia de planos del AuPd-Al.

En la figura 9 a) se muestran los espectros Raman obtenidos para láminas de GO concentrado (GOc), depositadas en una superficie de AuPd de 20 nm de espesor. Asimismo, en la figura 9, se grafica, también, el espectro Raman del GOc reducido electroquímicamente por aplicación de voltaje, usando un potenciostato/galvanostato. Luego de caracterizar ambas etapas del sistema, se

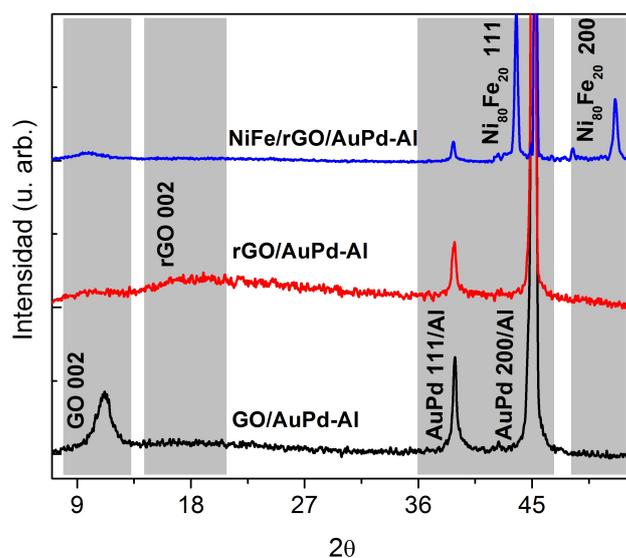


Figura 9.1: Patrón de difracción de: GO/AuPd/Al (negro), rGO/AuPd/Al (rojo) y NiFe-rGO/AuPd/Al (azul).

decora la superficie de rGO con nanohilos de $Ni_{80}Fe_{20}$, sintetizados y caracterizados previamente. En todos los casos, se usa de 1 a 10% de la potencia total del láser al realizar la medición espectroscópica, para evitar la reducción óptica y/o térmica acumulativa del GOc.

En los espectros Raman del GOc/AuPd/Al se identifican las bandas características de un sistema carbonoso, es decir, las bandas 2D y G, de acuerdo a lo descrito en el capítulo de sistemas 2D. El cociente de intensidades relativas, ID/IG, es aproximadamente igual a 1, resultado consistente con los reportes de la bibliografía ([DJS10], [Baj+16]). Sin embargo, esta relación de intensidades cambia para el GO tratado electroquímicamente, en el cual se evidencia un cociente de intensidades mayor a 1. Esto significa que, aún cuando los grupos funcionales que dieron origen a la banda D fueron removidos, esta remoción generó una densidad de defectos estructurales importante, lo que provocó un aumento en la intensidad de la banda D. Asimismo, se observa una diferencia más marcada en el cociente de intensidades ID/IG cuando se incorporan los nanohilos de NiFe. Esto puede interpretarse como un aumento en el número de defectos promovido por la interacción con los nanohilos de NiFe. Con fines comparativos, se muestra en la figura 9 b) el espectro Raman de los NHs de NiFe depositados únicamente sobre el sustrato de aluminio, cuyas bandas se encuentran en una región distinta a las de las bandas del GO y rGO.

En la figura 9 se muestran los perfiles de corriente vs potencial aplicado para AuPd-Al, GO/AuPd-Al y nanohilos de NiFe/GO/AuPd-Al, con el fin de monitorear el comportamiento electroquímico, desde el basal, pasando por el GO y hasta el sistema completo con la incorporación de NHs de NiFe. En primer lugar, se observa que el efecto esperado en la densidad de corriente al incorporar GO como recubrimiento en la superficie de AuPd-Al es reproducible, ya que se repite el comportamiento descrito en el capítulo de sistemas bidimensionales. En efecto, el voltagrama evidencia que el recubrimiento con GO produce una disminución en la densidad de corriente. Sin embargo, si uno repite este procedimiento una segunda vez, se observa el cambio en la conduc-

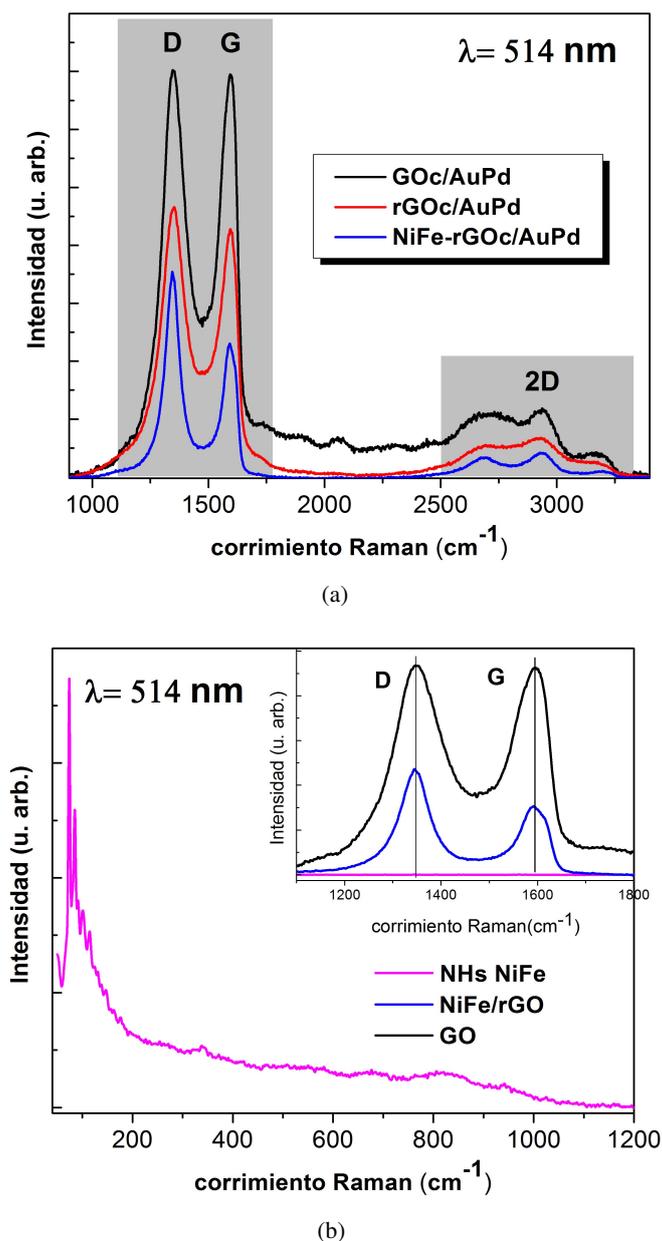


Figura 9.2: Espectros Raman de a) GO/AuPd/Al, rGO/AuPd/Al y NiFe-rGO/AuPd/Al. b) NiFe/Al

tividad del sistema. Esto puede interpretarse como la reducción electroquímica del GO, la cual aumenta con cada ciclo de medición en las condiciones experimentales elegidas, dando lugar a una familia de rGO. Por ende, se espera que la densidad de corriente aumente, de acuerdo con las propiedades conductoras atribuibles al rGO, aún cuando se encuentran en espesores nanométricos. La capacidad del rGO de aumentar la conductividad de una superficie, así como la del GO de disminuir esta propiedad eléctrica, permite proponerlos como candidatos ideales para la fabricación de sistemas eléctricos versátiles de alta sensibilidad. Cuando a este sistema se incorporan los NHs de NiFe, observamos que el efecto es el de aumentar aún más la densidad de corriente hasta los valores iniciales medidos en AuPd/Al. Luego de 7 ciclos, observamos que la corriente se estabiliza

en dicho valor. Cabe destacar que otro indicio de reducción electroquímica es el oscurecimiento observable directamente sobre la muestra que contiene GO/AuPd/Al, luego de realizar el primer voltograma.

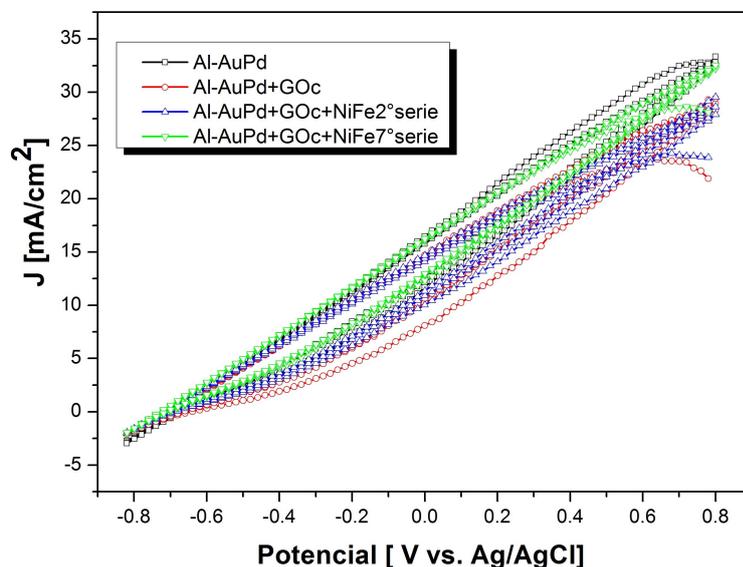


Figura 9.3: Voltamogramas cíclicos para a) AuPd/Al, b)GO/AuPd/Al , c)rGO/AuPd/Al y d) NiFe-rGO/AuPd/Al

9.1 Conclusiones

Se han caracterizado electroquímicamente sustratos conductores con recubrimientos de GO. Se evidencia la reducción electroquímica de las láminas de GO, identificada por espectroscopía Raman y difracción de rayos X. La decoración de los NHs de NiFe sobre el rGO generado durante la medición, se mantiene estable, indicando que existe una fuerte adhesión de los NHs a la superficie del GO/AuPd/Al. Este conjunto de caracterizaciones preliminares contribuye a comprender las propiedades finales del sistema híbrido. Se espera poder extender su estudio para explorar la presencia de MR en el compuesto.



10. Conclusiones generales

En el presente trabajo se persiguió el objetivo general de investigar sistemas híbridos basados en capas bidimensionales de dos derivados del grafeno: a) óxido de grafeno y b) óxido de grafeno reducido, cuando ambos se decoran con nanohilos magnéticos de permalloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$). Como estrategia para comprender el comportamiento observado en el sistema híbrido, se abordaron cuatro ejes de estudio; a saber:

1. síntesis y caracterización de plataformas porosas,
2. recubrimiento de superficies conductoras con GO y rGO
3. síntesis y caracterización de sistemas unidimensionales
4. simulación micromagnética de nanohilos.

Los resultados obtenidos para cada uno de dichos ejes permiten arribar a las siguientes conclusiones:

1. En cuanto a la síntesis y caracterización de membranas de alúmina nanoestructurada, puede destacarse que se logró sintetizar membranas de alúmina nanoestructuradas mediante dos técnicas distintas. Variando las condiciones de la síntesis (voltaje aplicado y tiempos de anodizado), se consiguió un control sobre la altura de membrana, distancia interporo y diámetro de poros. A su vez, se logró desarrollar un método de tratamiento posterior a la fabricación de las mismas que nos permite continuar manipulando estos parámetros para obtener nuevas estructuras.

También se adquirió el conocimiento sobre los procesos que involucran la síntesis de MAPs. Por otra parte, se están diseñando los equipos necesarios para implementar el método de HA en el GCM, con el objeto de complementar la síntesis por doble anodizado actualmente utilizada. Esto permitirá obtener diámetro de poros mayores a 40 nm, con un alto grado de ordenamiento, con la gran ventaja de reducir notablemente los tiempos de síntesis.

2. En lo referente a recubrimientos bidimensionales basados en carbono, puede mencionarse que se logró realizar una multicaracterización de recubrimientos de láminas de GO y rGO sobre superficies lisas de un sustrato conductor como el AuPd/Al. Se pudo apreciar la estructura de las muestras de la cual concluimos que las láminas tienen forma irregular con tamaños que rondan las $1.3 \mu\text{m}$ de largo por 6 nm de espesor para el caso del GO y $700 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$ para el rGO.

La caracterización vibracional permitió identificar los picos G y 2D distintivos de estructuras carbonosas así como el pico D debido a defectos estructurales. Se evidenció el cambio que la presencia de defectos producen en el ancho y la intensidad de la banda D, siendo el GO el que mayor banda D presenta.

Las mediciones electroquímicas permitieron comprobar el comportamiento ohmico del sustrato de AuPd/Al y el efecto que en él se produce cuando se agrega GO o rGO.

El comportamiento de la resistencia en función de la temperatura propone realizar nuevas mediciones para verificar la validez de la misma, que en principio sería constante para ambos casos.

La MR en estos sistemas presenta un comportamiento particular, en el cual la pendiente del gráfico M_r vs H cambia de acuerdo al grado de defectos de la muestra.

3. En relación a la síntesis y caracterización de nanoestructuras magnéticas unidimensionales, puede destacarse que se sintetizaron NHs de NiFe por electrodeposición AC y NTs de NiFe y Ni por ALD, empleando como moldes MAPs, obtenidas también por técnicas distintas. Mediante la caracterización de las nanoestructuras 1D, NHs y NTs, se evidenció una distribución homogénea de NHs de NiFe, así como de NTs de permalloy. También se identificaron las bandas características del NiFe en el espectro Raman, así como la familia de planos esperados para este compuesto. Finalmente, se compararon las curvas de histéresis de ambos sistemas, siendo los NHs de NiFe los que exhiben una marcada diferencia en el H_c para los diferentes ángulos debido a la anisotropía de forma.
4. En lo que concierne a la simulación numérica de sistemas micromagnéticos unidimensionales, puede subrayarse que se ha logrado simular sistemas magnéticos nanométricos con geometría cilíndrica para distintos materiales, diferentes diámetros y distintos ángulos de aplicación del campo magnético. Esto permite comparar los resultados obtenidos con lo medido experimentalmente. En general el comportamiento para el sistema de NiFe es muy similar a lo que se observa en el capítulo Nanoestructuras 1D de $Ni_{80}Fe_{20}$. Lo que se destaca es que a diferencia de los datos experimentales, en la simulación el comportamiento de la coercitividad es distinto. Por ejemplo en el caso de NH de NiFe de 40 nm de diámetro (figura 8.6), el H_c no disminuye siempre a medida que el ángulo aumenta, como se observa en las curvas de histéresis experimentales del capítulo anterior, sino que disminuye para ángulos entre 0° y 20° , luego aumenta cuando el campo es aplicado entre 20° y 60° para disminuir abruptamente cuando llega a 90° . Sin embargo, esta discrepancia en los resultados es esperable, ya que al realizar la simulación se consideró un único NH aislado, pero en la práctica esto no ocurre, tenemos cientos de nanohilos en cada pequeña región de membrana y el campo dipolar que genera cada uno de ellos afecta sus vecinos [Men15]. Queda como proyección de

este trabajo profundizar en los modelos teóricos que sustentan estos fenómenos.

5. Por último, en lo que corresponde a la síntesis y caracterización de sistemas híbridos conformados por GO (rGO) sobre sustratos de AuPd/Al funcionalizados con NHs de NiFe, puede concluirse que se han caracterizado electroquímicamente sustratos conductores con recubrimientos de GO. Se evidencia la reducción electroquímica de las láminas de GO, identificada por espectroscopía Raman y difracción de rayos X. La decoración de los NHs de NiFe sobre el rGO generado durante la medición, se mantiene estable, indicando que existe una fuerte adhesión de los NHs a la superficie del GO/AuPd/Al. Este conjunto de caracterizaciones preliminares contribuye a comprender las propiedades finales del sistema híbrido. Se espera poder extender su estudio para explorar la presencia de MR del compuesto.

IV Parte Cuatro: Anexos y Bibliografía

11	Anexos	97
11.1	GO/rGO sobre MAP	
11.2	Mediciones extras	
11.3	Ejemplo de archivo .mif NH NiFe	
11.4	Manual Hard Anodization	
12	Proyecciones y nuevas ideas	107
13	Trabajos presentados y pasantías ...	109
14	Bibliografía	111
	Libros	
	Artículos	

11. Anexos

11.1 GO/rGO sobre MAP

Si bien en este trabajo no se profundizó en el tema, nos parece pertinente mencionar que además de caracterizar superficies lisas de Al-AuPd recubiertas de GO/rGO, se hizo lo propio con superficies rugosas como las MAPs para comparar los resultados obtenidos (esto se evidencia en los trabajos presentados en congresos). Como ejemplo de este trabajo presentamos en las figuras 11.1 a) y b), las micrografías SEM de las membranas recubiertas de GO(rGO). En ellas se observan características similares a las imágenes tomadas sobre el AuPd, con presencia de numerosas láminas y bordes. Además podemos destacar que el caso del GO/MAP exhibe un menor número de escamas por unidad de área, con láminas de mayor tamaño y aparentemente adheridas a la superficie en una configuración más plana.

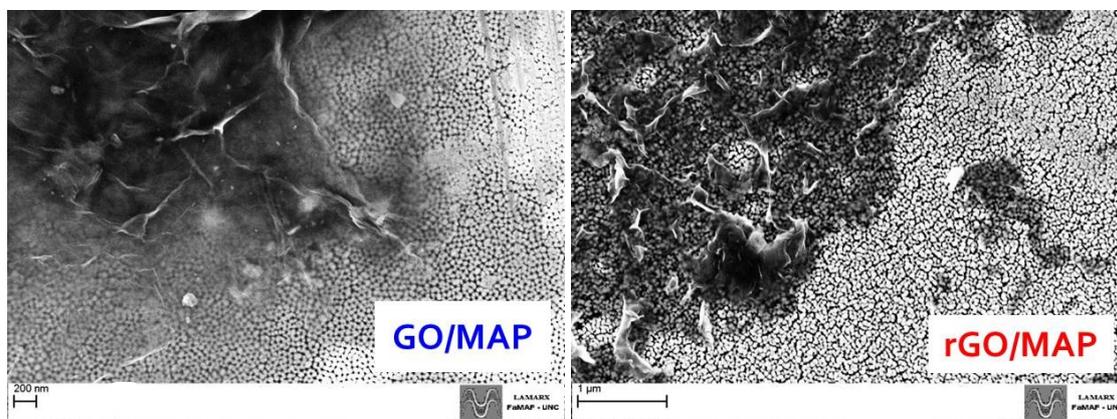


Figura 11.1: Micrografías SEM de: a) GO/MAP, b) rGO/MAP.

11.2 Mediciones extras

A continuación se muestran las curvas de histéresis de sustratos de AuPd recubiertos con GO en distintas concentraciones, a los que se les depositaron vía ALD monocapas de Ni. Esta medición fué posible gracias al uso del NanoMOKE, Magnetómetro magneto-óptico de ultra-alta sensibilidad y microscopía Kerr, perteneciente al CEDENNA-USACH. El cual permite medir las propiedades magnéticas de películas delgadas y nanoestructuras.

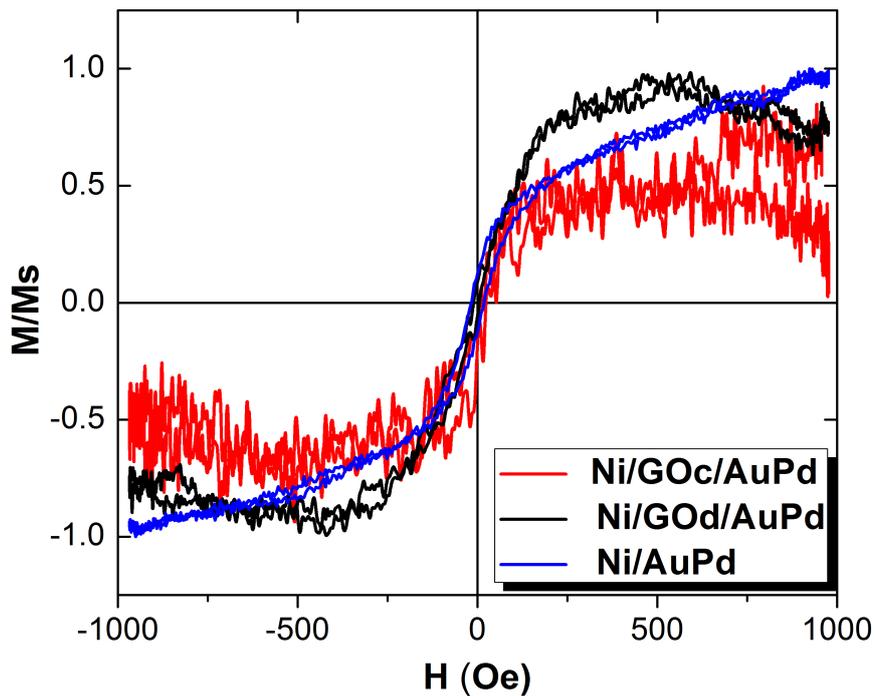


Figura 11.2:

11.3 Ejemplo de archivo .mif NH NiFe

```

# MIF 2.1
# permalloy wire

set pi [expr 4*atan(1.0)]
set mu0 [expr 4*$pi*1e-7]

Parameter xrange 40e-9 #tamaño de la caja
Parameter yrange 40e-9
Parameter zrange 1000e-9

Parameter xmesh 2e-9 #tamaño de la celda
Parameter ymesh 2e-9
Parameter zmesh 10e-9

Parameter Theta 0; # Angle of applied field (in degrees)
Parameter Phi 90; # Angle of applied field (in degrees) #como tiene simetría en phi lo
#dejamos fijo en cualquier ángulo
# H[mt]

set ModCamp [expr {1500}];

set FieldX [expr {$ModCamp*sin($Theta*$pi/180.)*cos($Phi*$pi/180.)}] #ángulos siempre
set FieldY [expr {$ModCamp*sin($Theta*$pi/180.)*sin($Phi*$pi/180.)}] #en radianes
set FieldZ [expr {$ModCamp*cos($Theta*$pi/180.)}]

set i [expr {sin($Theta*$pi/180.)*cos($Phi*$pi/180.)}] ; # unit vector x
set j [expr {sin($Theta*$pi/180.)*sen($Phi*$pi/180.)}] ; # unit vector y
set k [expr {cos($Theta*$pi/180.)}] ; # unit vector z

Specify Oxs_ScriptAtlas:atlas [subst {
xrange {0 $xrange}
yrange {0 $yrange}
zrange {0 $zrange}
regions {Py}
script dot
}]

Specify Oxs_RectangularMesh:mesh [subst {
cellsize {$xmesh $ymesh $zmesh}
atlas :atlas
}]

#Zeeman #Energía Zeeman
Specify Oxs_UZeeman [subst {
multiplier 795.77472
Hrange {
{$FieldX $FieldY $FieldZ -$FieldX -$FieldY -$FieldZ 1000}
}
}]

# Exchange #Energía de intercambio
Specify Oxs_UniformExchange {
A 13e-12 #Constante de intercambio (depende del material)
}

# Demag
Specify Oxs_Demag {}

# Evolver #Evolucionador que utiliza
Specify Oxs_EulerEvolve {
alpha 0.5
start_dm 0.01 # considera que el primer paso se va a cumplir cuando
# tengan los momentos un ángulo de 0.01rad c/r al Heff
}

```

```

# Driver
Specify Oxs_TimeDriver [subst {
  evolve Oxs_EulerEvolve          # le digo q evolucionador uso
  stopping_dm_dt 0.01             # criterio de convergencia
  mesh :mesh                       #celda
  stage_count 1001                #total de pasos contando el primero
  stage_iteration_limit 0         # cantidad de cálculos que realiza el programa para q vaya
                                  # de un punto al otro. 0 dice que haga todas las que
                                  # corresponda hasta q minimice la energía

  total_iteration_limit 0
  Ms { Oxs_AtlasScalarField {     #crea el campo escalar responsable de la magnetización
    atlas :atlas
  }
  default_value 0
  values {
    Py 860e3                       # Ms (depende del material)
  }
}
m0 { Oxs_UniformVectorField {
  vector { $i $j $k }
  norm 1
} }
}]

proc dot { x y z } {
  set xrad [expr 2.*$x-1 ]
  set yrad [expr 2.*$y-1 ]
  set radi [expr sqrt($xrad*$xrad+$yrad*$yrad)]
  if {$radi>1.0} {return 0}
  return 1
}

```

11.4 Manual Hard Anodization

Se adjunta a continuación el manual que se redactó para el CEDENNA, como parte del informe final de estadía en la USACH y que será utilizado a futuro por los usuarios del equipo, tanto en el CEDENA como en el GCM de FaMAF que está en etapa de montaje del mismo.

Laboratorio de Nanomagnetismo

Manual de usuario

Hard Anodization



CEDENNA

Protocolo

1. Prender el baño refrigerante (heladera) y setear la temperatura a -2°C . Para que el agua del tanque no se solidifique colocar un poco de etanol en el mismo.
2. Insertar dentro el baño refrigerante el frasco de ácido oxálico aproximadamente una hora antes de realizar la anodización para que termalice.

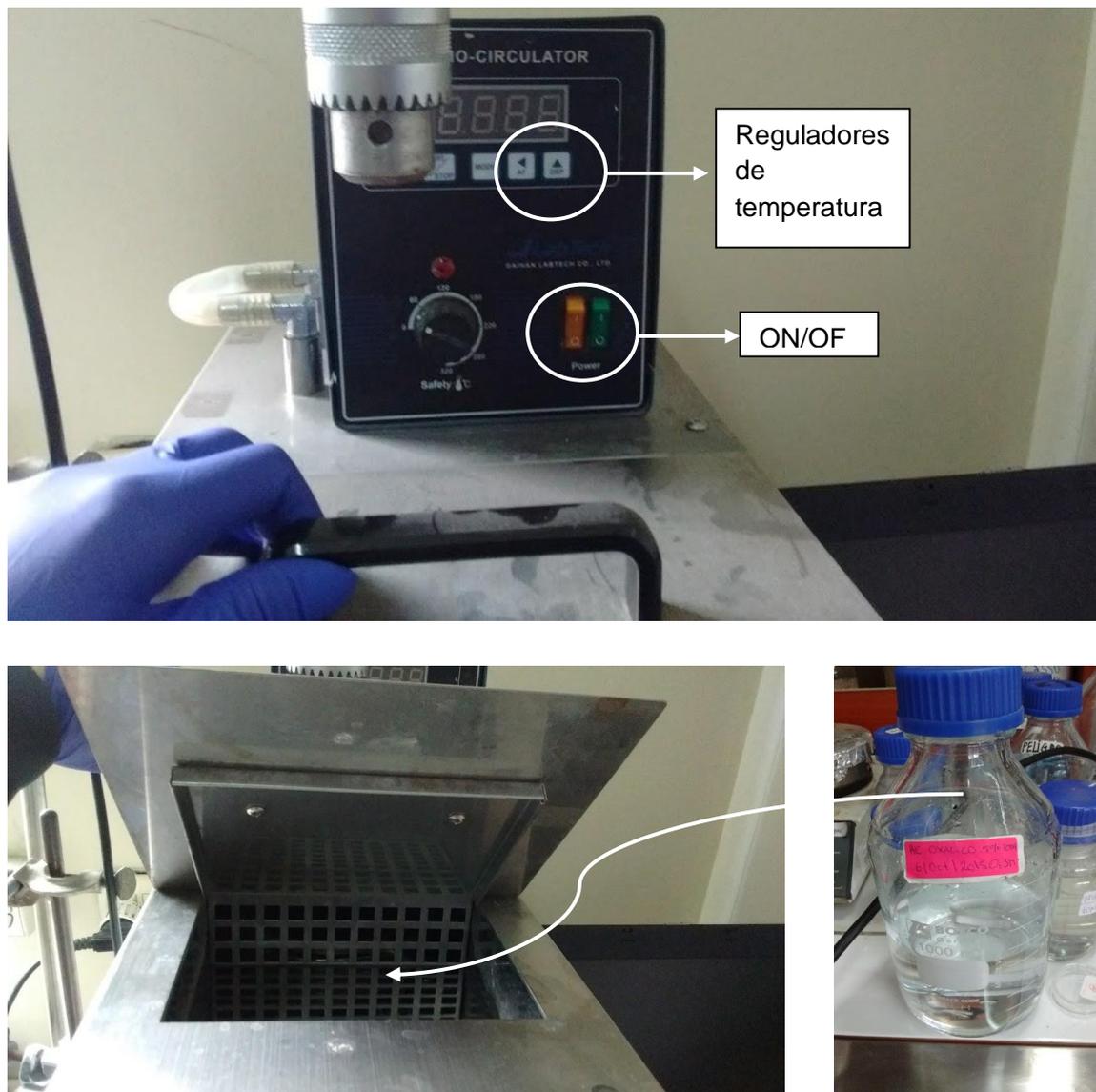


Figura 3: Baño refrigerante y botella de ácido

3. Lavar con agua ultrapura o destilada la celda de teflón y la tapa de cobre.
4. Colocar en una celda de teflón (con los O-rings) tres piezas de aluminio recubiertos en parafilm, con el objeto de bloquear tres de las perforaciones de la celda. Un solo Al debe estar expuesto al ácido, porque de lo contrario los picos de corriente generados superan los límites de tolerancia de la fuente.

Precaución: estas piezas de aluminio de “bloqueo” deben tener un espesor similar al del aluminio sin parafilm para evitar filtraciones.

5. Colocar una pieza de aluminio electropulido en el orificio que no fue bloqueado. Y atornillar la tapa de cobre encima, situando entre el teflón y la tapa el cable de conexión (que debe tener ese extremo pelado, es decir sin el recubrimiento plástico, para poder proporcionar el contacto eléctrico).

Precaución: asegurarse de que el cable de contacto esté cerca del aluminio que será utilizado para la membrana (ver figura 4).

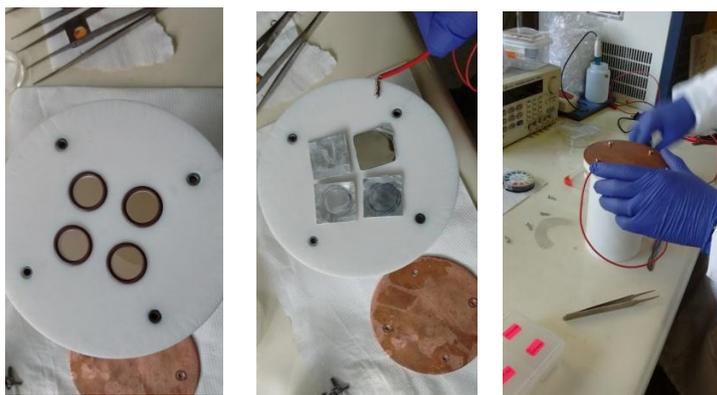


Figura 4: Celda de teflón durante los procesos 4 y 5 refrigerante y botella de ácido oxálico.

6. Realizar con agua ultrapura una prueba de filtrado. Si la prueba es superada, verter el oxálico (que estaba en la heladera) dentro de la celda de teflón y colocar la rejilla de platino, que será nuestro cátodo, sujeta con una pinza, a una distancia de 5mm aproximadamente del fondo de la celda.
7. Introducir la celda dentro del baño refrigerante y ubicar la paleta de teflón mezcladora en el interior de la misma.
8. Conectar el borne que está en la base de cobre (ánodo) al polo positivo (rojo) y la rejilla de platino con una ficha cocodrilo al borne negativo (negro).

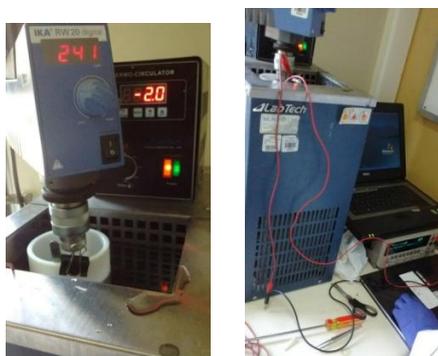


Figura 5: Celda con el agitador colocado y las conexiones

9. Encender la PC y la fuente de potencial que se encuentra debajo de ella. Clikear en el ícono del escritorio: “**Anodizacion Hard Mild1**”.
10. Una vez abierta la ventana del programa que controla el seteo de las condiciones , insertar los datos de las mismas. Las usuales son: 300s con 80V para la anodización Midl, y 1800s a 140V para la anodización Hard

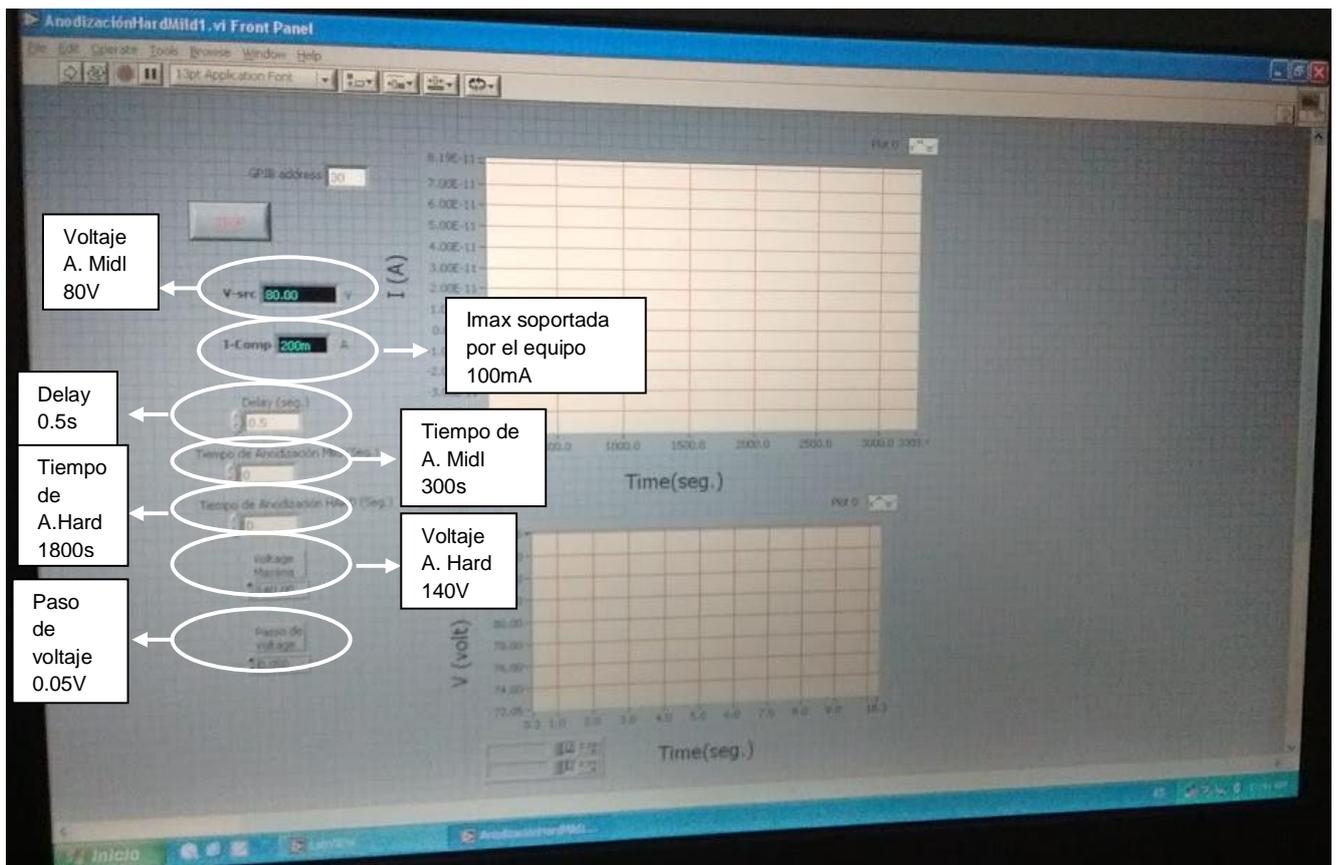
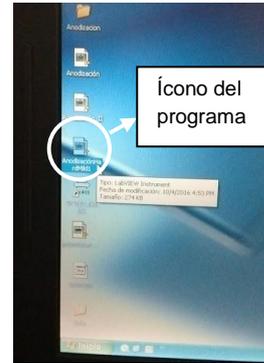


Figura 7: Programa controlador de la anodización Hard.

11. En la pantalla comenzarán a dibujarse las gráficas que se observan en la figura 8, que corresponden al voltaje (inferior) y corriente (superior) en función del tiempo. Cuando el ciclo finalice el botón de Stop que se encuentra en el sector superior izquierdo de la pantalla, se tornará gris y los gráficos dejarán de avanzar.

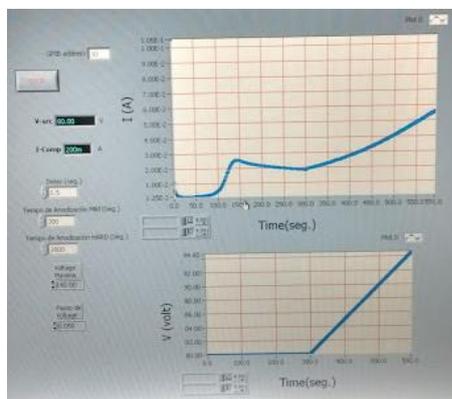


Figura 8: Gráficos de voltaje (inferior) y corriente (superior) en función del

12. Una vez finalizado el proceso, apagar la fuente, desconectar los cables, quitar el mezclador, verter el ácido oxálico nuevamente en la botella contenedora y enjuagar con agua ultrapura. Luego quitar los tornillos, retirar cuidadosamente la membrana de la celda y lavarla nuevamente con agua ultrapura.



Figura 9: Membrana sintetizada mediante Hard

Bibliografía

- [1] Agustín Tonatiuh Green canelo. Tesis de Grado: Fabricación de membranas de alúmina nanoestructuradas: Implementación y optimización de nuevas configuraciones experimentales. Universidad Nacional de Córdoba Facultad de Matemática, Astronomía y Física (2015).
- [2] Alejandro Aramis Pereira Abarca. Tesis: Control de la anisotropía magnética de nanohilos y nanotubos. Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Ingeniería Departamento de Ingeniería Metalúrgica (2013).

12. Proyecciones y nuevas ideas

1. Ampliación de la capacidad operativa del laboratorio de síntesis de MAPs con la implementación del método Hard anodization. El mismo será utilizado para la fabricación de MAPs de 100 nm. Actualmente se está trabajando en el desarrollo de la fuente de potencial y en el programa que regula la rampa con la que se aplica el mismo.
2. Estudiar nuevas configuraciones obtenidas a partir de MAPs con tratamiento químico, como canales unidimensionales de alúmina funcionalizados mediante la deposición de elementos carbonosos como GO y rGO y/o elementos magnéticos como NiFe y Ni.
3. Estudiar el proceso de síntesis de nanotubos de carbono albergados en las MAPs y de síntesis de nanotubos en capas con una parte magnética depositada vía ALD. Así, como su funcionalización con distintos sistemas.
4. Incorporar los métodos y herramientas de simulación para otros sistemas magnéticos de baja dimensionalidad, tales como FeCo y Co.

13. Trabajos presentados y pasantías

Trabajos presentados en congresos:

1. Caracterización estructural y electroquímica de sistemas carbonosos nanoscópicos. Merlo Maximiliano, Mayorga Fabricio, Raviolo Sofia, Bajales Noelia. 101° Reunión de la Asociación Física Argentina. 4 al 7 de octubre, San Miguel de Tucumán.
2. Modificación de superficies conductoras con sistemas basados en grafeno. Fabricio Mayorga, Maximiliano Merlo, Sofia Raviolo, Henry Nuñez, Noelia Bajales Luna. VII Encuentro de Física y Química de Superficies. 26 al 28 de octubre, ciudad de Santa Fé.
3. Membranas de alúmina porosa funcionalizadas con óxido de grafeno. Maximiliano Merlo, Fabricio Mayorga, Sofía Raviolo, Noelia Bajales Luna. 16° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales. 22 al 25 de noviembre, ciudad de Córdoba.
4. Caracterización de plataformas nanoestructuradas carbonosas. Sofía Raviolo, Henry Nuñez, Noelia Bajales Luna. 16° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales. 22 al 25 de noviembre, ciudad de Córdoba.
5. Respuesta magnética de sistemas unidimensionales de permalloy: Experimentos y simulación, Sofía Raviolo, Felipe Tejo, Alejandro Pereira, Juan Escrig y Noelia Bajales Luna. Resumen aceptado para presentación de póster en Nanocordoba 2017. 19 al 20 de mayo, Villa Carlos Paz.

Pasantías:

- Pasantías internacionales en el Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y la Nanotecnología (CEDENNA). Dependiente de la Universidad de Santiago de Chile, desde 25 de septiembre al 16 de octubre del 2016 y desde el 25 de mayo al 26 de junio del 2017.

14. Bibliografía

Libros

- [Gui09] Alberto P Guimarães. *Principles of nanomagnetism*. Springer Science & Business Media, 2009 (véase página 23).
- [MD07] Jacques E Miltat y Michael J Donahue. *Numerical micromagnetics: Finite difference methods*. Wiley Online Library, 2007 (véase página 28).
- [RH00] C. O. Robert y O. Handley. *Modern magnetic materials: principles and applications*. New York: Wiley-Interscience, 2000 (véase página 69).
- [ZLL15] Jijun Zhao, Lizhao Liu y Fen Li. *Graphene oxide: physics and applications*. Springer, 2015 (véanse páginas 13, 61, 64, 87).

Artículos

- [Aba+09] MD Abad y col. “WC/a-C nanocomposite thin films: Optical and electrical properties”. En: *Journal of Applied Physics* 105.3 (2009), página 033510 (véanse páginas 13, 22).
- [Ale13] Abarca Alejandro A. Pereira. “Control de la anisotropía magnética de nanohilos y nanotubos”. En: (2013) (véanse páginas 15, 21, 36).
- [Ara+14] Mercedes Arana y col. “Magnetite NPs@ C with Highly-Efficient Peroxidase-Like Catalytic Activity as an Improved Biosensing Strategy for Selective Glucose Detection”. En: *Electroanalysis* 26.8 (2014), páginas 1721-1728 (véase página 24).
- [ÁB15] M. Ávila y N. Bajales. “Magnetismo de defectos generados en HOPG”. En: *SAM-CONAMET (2015)* (2015) (véanse páginas 14, 64).

- [Bai+88] Mario Norberto Baibich y col. "Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices". En: *Physical review letters* 61.21 (1988), página 2472 (véase página 23).
- [Baj+13] Noelia Bajales y col. "Low-Dimensional Magnetic Systems in Nanopore Arrays". En: *IEEE Transactions on Magnetics* 49.8 (2013), páginas 4610-4613 (véanse páginas 19, 52).
- [Baj+16] N Bajales y col. "Multi-characterization of electron-induced defects in highly oriented pyrolytic graphite". En: *Current Applied Physics* 16.3 (2016), páginas 421-427 (véanse páginas 64, 88).
- [Can15] Aagustín Tonatiuh Green Canelo. "Fabricación de membranas de alúmina nanoestructuradas: Implementación y optimización de nuevas configuraciones experimentales". En: (2015) (véanse páginas 14, 15).
- [Cer+16] Christian Cervetti y col. "The classical and quantum dynamics of molecular spins on graphene". En: *Nature materials* 15.2 (2016), páginas 164-168 (véase página 26).
- [Cha+12] M. Chandra Sekhar y col. "Helical domain walls in constricted cylindrical NiFe nanowires". En: *Applied Physics Letters* 101.15 (2012), página 152406 (véase página 82).
- [CFL12] Da Chen, Hongbin Feng y Jinghong Li. "Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications". En: *Chemical reviews* 112.11 (2012), páginas 6027-6053 (véanse páginas 13, 24).
- [CP05] Russell Cowburn y Dorothee Petit. "Spintronics: turbulence ahead". En: *Nature materials* 4.10 (2005), páginas 721-722 (véase página 24).
- [DJS10] MS Dresselhaus, A Jorio y R Saito. "Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by Raman spectroscopy". En: *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 1.1 (2010), páginas 89-108 (véase página 88).
- [Esc+08] J Escrig y col. "Crossover between two different magnetization reversal modes in arrays of iron oxide nanotubes". En: *Physical Review B* 77.21 (2008), página 214421 (véase página 29).
- [Esq+02] P. Esquinazi y col. "Ferromagnetism in oriented graphite samples". En: *Physical Review B* 66.2 (2002), página 024429 (véase página 14).
- [Esq+03] P. Esquinazi y col. "Induced magnetic ordering by proton irradiation in graphite". En: *Physical Review Letters* 91.22 (2003), página 227201 (véase página 14).
- [Fab17] Mayorga Fabricio. "Sistemas carbonosos en interacción con diversas superficies para aplicaciones multifuncionales". En: (2017) (véanse páginas 19, 23).
- [FLW17] Qiuxia Feng, Xiaogan Li y Jing Wang. "Percolation effect of reduced graphene oxide (rGO) on ammonia sensing of rGO-SnO₂ composite based sensor". En: *Sensors and Actuators B: Chemical* 243 (2017), páginas 1115-1126 (véase página 24).

-
- [Fló+16] Jonathan Flórez-Montaña y col. “Ni@ Pt nanodisks with low Pt content supported on reduced graphene oxide for methanol electrooxidation in alkaline media”. En: *International Journal of Hydrogen Energy* 41.43 (2016), páginas 19799-19809 (véanse páginas 13, 22).
- [Geo+16] Vasilios Georgakilas y col. “Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications”. En: (2016) (véase página 22).
- [He+15] Jianliang He y col. “Killing dental pathogens using antibacterial graphene oxide”. En: *ACS applied materials & interfaces* 7.9 (2015), páginas 5605-5611 (véanse páginas 13, 23, 62).
- [Hec88] JG Hecker. “Aluminum hard coats”. En: *Product Finishing* 53 (1988), páginas 88-92 (véase página 21).
- [HE02] Roland Höhne y Pablo Esquinazi. “Can carbon be ferromagnetic?” En: *Advanced Materials* 14.10 (2002), páginas 753-756 (véase página 14).
- [Hon+08] N Hongstith y col. “Ethanol sensor based on ZnO and Au-doped ZnO nanowires”. En: *Ceramics International* 34.4 (2008), páginas 823-826 (véase página 24).
- [Hu+17] Xiao-Sai Hu y col. “Preparation of flower-like CuS/reduced graphene oxide (RGO) photocatalysts for enhanced photocatalytic activity”. En: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 103 (2017), páginas 201-208 (véase página 22).
- [Jun+08] Inhwa Jung y col. “Tunable electrical conductivity of individual graphene oxide sheets reduced at “low” temperatures”. En: *Nano Letters* 8.12 (2008), páginas 4283-4287 (véanse páginas 22, 24).
- [Klä+07] M Kläui y col. “Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials”. En: (2007) (véase página 28).
- [KM02] Nina I Kovtyukhova y Thomas E Mallouk. “Nanowires as Building Blocks for Self-Assembling Logic and Memory Circuits”. En: *Chemistry-A European Journal* 8.19 (2002), páginas 4354-4363 (véase página 24).
- [Lee+06] Woo Lee y col. “Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization”. En: *Nature materials* 5.9 (2006), páginas 741-747 (véanse páginas 19, 21).
- [LPE12] B Leighton, A Pereira y J Escrig. “Reversal modes in asymmetric Ni nanowires”. En: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324.22 (2012), páginas 3829-3833 (véanse páginas 19, 82).
- [Ler+98] Anton Lerf y col. “Structure of graphite oxide revisited”. En: *The Journal of Physical Chemistry B* 102.23 (1998), páginas 4477-4482 (véase página 22).
- [Liu+03] QF Liu y col. “Size effects on magnetic properties in Fe 0.68 Ni 0.32 alloy nanowire arrays”. En: *Journal of magnetism and magnetic materials* 260.1 (2003), páginas 151-155 (véase página 69).

- [Liu+11a] Shaobin Liu y col. “Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress”. En: *ACS nano* 5.9 (2011), páginas 6971-6980 (véanse páginas 23, 62).
- [Liu+11b] Xiao-Wang Liu y col. “Fabrication of metal-graphene hybrid materials by electroless deposition”. En: *Carbon* 49.2 (2011), páginas 477-483 (véase página 13).
- [Liu+10] Yong Liu y col. “Biocompatible graphene oxide-based glucose biosensors”. En: *Langmuir* 26.9 (2010), páginas 6158-6160 (véase página 23).
- [Loh93] MM Lohrengel. “Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime”. En: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 11.6 (1993), páginas 243-294 (véase página 20).
- [Lon+14] Xia Long y col. “A strongly coupled graphene and FeNi double hydroxide hybrid as an excellent electrocatalyst for the oxygen evolution reaction”. En: *Angewandte Chemie* 126.29 (2014), páginas 7714-7718 (véanse páginas 13, 14, 26).
- [MF95] Hideki Masuda y Kenji Fukuda. “Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina”. En: *science* 268.5216 (1995), página 1466 (véase página 20).
- [Men15] Fernando Meneses. “Propiedades magnéticas estructurales de nanohilos de Ni sintetizados en membranas de alúmina porosa”. En: (2015) (véanse páginas 15, 52, 73, 86, 92).
- [Mur+12] Shanthi Murali y col. “Preparation of activated graphene and effect of activation parameters on electrochemical capacitance”. En: *Carbon* 50.10 (2012), páginas 3482-3485 (véase página 22).
- [Nie+02] Kornelius Nielsch y col. “Self-ordering regimes of porous alumina: the 10 porosity rule”. En: *Nano letters* 2.7 (2002), páginas 677-680 (véase página 21).
- [Noear] Silvia Urreta orden????? Noelia Bajales Luna Paula Bercoff. “?????????” En: (A publicar) (véanse páginas 38, 69).
- [Nov+04] Kostya S Novoselov y col. “Electric field effect in atomically thin carbon films”. En: *science* 306.5696 (2004), páginas 666-669 (véase página 22).
- [Nov+05] Kostya S Novoselov y col. “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene”. En: *nature* 438.7065 (2005), páginas 197-200 (véase página 22).
- [Par+08] M. Pardavi-Horvath y col. “Interaction effects in permalloy nanowire systems”. En: *Journal of Applied Physics* 103.7 (2008), página 07D517 (véase página 73).
- [PM95] G. Patermarakis y K. Moussoutzanis. “Mathematical Models for the Anodization Conditions and Structural Features of Porous Anodic Al₂O₃ Films on Aluminum”. En: *Journal of the Electrochemical Society* 142.3 (1995), páginas 737-743 (véase página 21).

-
- [Pei+10] Songfeng Pei y col. "Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids". En: *Carbon* 48.15 (2010), páginas 4466-4474 (véanse páginas 22, 24).
- [Pen+16] Jing Peng y col. "Superparamagnetic Reduced Graphene Oxide with Large Magnetoresistance: A Surface Modulation Strategy". En: *Angewandte Chemie* 128.9 (2016), páginas 3228-3232 (véase página 61).
- [Per+15] François Perreault y col. "Antimicrobial properties of graphene oxide nanosheets: why size matters". En: *Acs Nano* 9.7 (2015), páginas 7226-7236 (véase página 23).
- [Pha+12] Viet Hung Pham y col. "Chemical reduction of an aqueous suspension of graphene oxide by nascent hydrogen". En: *Journal of Materials Chemistry* 22.21 (2012), páginas 10530-10536 (véase página 22).
- [Pou+12] Dena Pourjafari y col. "The effect of changing the electrolyte species volume ratio on the electropolishing of aluminum foil". En: (2012) (véase página 19).
- [Rah+08] M. H. Rahimi y col. "The effect of aluminum electropolishing on nano-pores arrangement in anodic alumina membranes". En: *International Journal of Modern Physics B* 22.18n19 (2008), páginas 3267-3277 (véase página 19).
- [Ren+12] Lei Ren y col. "Terahertz and infrared spectroscopy of gated large-area graphene". En: *Nano letters* 12.7 (2012), páginas 3711-3715 (véase página 22).
- [Riv+07] Gustavo A. Rivas y col. "Carbon nanotubes for electrochemical biosensing". En: *Talanta* 74.3 (2007), páginas 291-307 (véase página 22).
- [Ros16] Gonzales Rosa M. Corona. "Efecto de la anisotropía de forma en nanoestructuras magnéticas". En: (2016) (véanse páginas 27, 29).
- [Roy+15] Babli Roy y col. "Graphene oxide (GO) or reduced graphene oxide (rGO): efficient catalysts for one-pot metal-free synthesis of quinoxalines from 2-nitroaniline". En: *Tetrahedron Letters* 56.48 (2015), páginas 6762-6767 (véase página 23).
- [Sal+10] Everett C. Salas y col. "Reduction of graphene oxide via bacterial respiration". En: *AcS Nano* 4.8 (2010), páginas 4852-4856 (véase página 22).
- [SPE14] Diego Salazar-Aravena, Juan Luis Palma y Juan Escrig. "Angular dependence of the magnetic properties of cylindrical nanostructures with wire-tube morphology". En: *Materials Research Express* 1.2 (2014), página 026112 (véanse páginas 46, 82).
- [Sal+13] Mohamed Shaker Salem y col. "Magnetic properties of cylindrical diameter modulated Ni 80 Fe 20 nanowires: interaction and coercive fields". En: *Nanoscale* 5.9 (2013), páginas 3941-3947 (véase página 82).
- [SA08] Prithu Sharma y Prerit Ahuja. "Recent advances in carbon nanotube-based electronics". En: *Materials Research Bulletin* 43.10 (2008), páginas 2517-2526 (véanse páginas 13, 22).
- [Shi03] Shoso Shingubara. "Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates". En: *Journal of Nanoparticle Research* 5.1 (2003), páginas 17-30 (véase página 19).

- [Sri+15] Manish Srivastava y col. “Recent advances in graphene and its metal-oxide hybrid nanostructures for lithium-ion batteries”. En: *Nanoscale* 7.11 (2015), páginas 4820-4868 (véanse páginas 13, 14).
- [Sul08] Grzegorz D Sulka. “Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing”. En: *Nanostructured materials in electrochemistry* 1 (2008), páginas 1-116 (véanse páginas 14, 15, 20, 52).
- [SBD05] Tamás Szabó, Ottó Berkesi e Imre Dékány. “DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide”. En: *Carbon* 43.15 (2005), páginas 3186-3189 (véase página 22).
- [Tej+14] F Tejo y col. “Angular dependence of the magnetic properties of cylindrical diameter modulated Ni₈₀Fe₂₀ nanowires”. En: *Journal of Applied Physics* 115.17 (2014), página 17D136 (véanse páginas 14, 82).
- [Tho+06] Luc Thomas y col. “Oscillatory dependence of current-driven magnetic domain wall motion on current pulse length”. En: *Nature* 443.7108 (2006), páginas 197-200 (véase página 24).
- [TEG96] MM JEBBESSEN Treacy, TW Ebbesen y JM Gibson. “Exceptionally high Young’s modulus observed for individual carbon nanotubes”. En: *Nature* 381.6584 (1996), página 678 (véanse páginas 13, 22).
- [Veg+12] V Vega y col. “Tuning the magnetic anisotropy of Co–Ni nanowires: comparison between single nanowires and nanowire arrays in hard-anodic aluminum oxide membranes”. En: *Nanotechnology* 23.46 (2012), página 465709 (véase página 21).
- [Viq+15] MS Viqueira y col. “Magnetization mechanisms in ordered arrays of polycrystalline Fe_{100-x}Cox nanowires”. En: *Journal of Applied Physics* 117.20 (2015), página 204302 (véanse páginas 14, 19).
- [Wan+11] Chao Wang y col. “The electromagnetic property of chemically reduced graphene oxide and its application as microwave absorbing material”. En: *Applied Physics Letters* 98.7 (2011), página 072906 (véase página 24).
- [Wen+13] G Wenga y col. “Step-gate polysilicon nanowires field effect transistor compatible with CMOS technology for label-free DNA biosensor”. En: *Biosensors and Bioelectronics* 40.1 (2013), páginas 141-146 (véase página 24).
- [Xue+16] Bin Xue y col. “Electroresponsive Supramolecular Graphene Oxide Hydrogels for Active Bacteria Adsorption and Removal”. En: *ACS applied materials interfaces* 8.24 (2016), páginas 15120-15127 (véase página 23).
- [Yin+10] Zongyou Yin y col. “Electrochemical deposition of ZnO nanorods on transparent reduced graphene oxide electrodes for hybrid solar cells”. En: *Small* 6.2 (2010), páginas 307-312 (véase página 24).
- [Yu+00] Min-Feng Yu y col. “Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties”. En: *Physical review letters* 84.24 (2000), página 5552 (véanse páginas 13, 22).

-
- [Zha+11] Xiaoyong Zhang y col. "Distribution and biocompatibility studies of graphene oxide in mice after intravenous administration". En: *carbon* 49.3 (2011), páginas 986-995 (véase página 23).
- [Zha+14] Yanhui Zhang y col. "Graphene oxide as a surfactant and support for in-situ synthesis of AuPd nanoalloys with improved visible light photocatalytic activity". En: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.10 (2014), páginas 5299-5308 (véanse páginas 13, 65).
- [Zho+11] Yang-Bo Zhou y col. "From positive to negative magnetoresistance in graphene with increasing disorder". En: *Applied Physics Letters* 98.22 (2011), página 222502 (véanse páginas 13, 23, 24, 68).
- [Zhu+01] Hao Zhu y col. "Fabrication and magnetic properties of Fe₁₄Ni₈₆ alloy nanowire array". En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 13.8 (2001), página 1727 (véase página 69).
- [Zhu+14] Peiyi Zhu y col. "Facile Synthesis of NiFe₂O₄ Reduced Graphene Oxide Hybrid with Enhanced Electrochemical Lithium Storage Performance". En: *Journal of Materials Science and Technology* 30.11 (2014), páginas 1078-1083 (véanse páginas 13, 14).
- [Zhu+11] Yanwu Zhu y col. "Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene". En: *Science* 332.6037 (2011), páginas 1537-1541 (véase página 22).

