



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“DISEÑO Y ESTUDIO DE MEDIOS MAGNÉTICOS  
NANOESTRUCTURADOS”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA  
DE MATERIALES

P R E S E N T A

**M. en C. MARÍA ESTHER MATA ZAMORA**

TUTOR  
DR. JOSÉ MANUEL SANIGER BLESA

México, D.F.,

2009.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Agradecimientos**

Al Dr. José Saniger Blesa, por su asesoría y por todo apoyo brindado durante estos años.

A los Drs. Raúl Valenzuela Monjarás y Francisco Morales Leal por ser parte de mi comité tutor.

Al Dr. Armando Encinas Oropeza del Inst. de Física de la UASP por su imprescindible ayuda para la obtención de las curvas de magnetización.

A la Dra. Herlinda Montiel por todo el apoyo académico brindado, sus valiosos comentarios y su indispensable ayuda en el análisis de los resultados de absorción de microondas.

Al Dr. Guillermo Alvarez Lucio por todas las facilidades para disponer del equipo de medición EPR del Depto. de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional.

A los técnicos académicos Leticia Baños López y Carlos Flores del IIM-UNAM por su indispensable ayuda y amable disposición para realizar las mediciones relacionadas al análisis microestructural de los materiales nanoestructurados (DRX y TEM).

Al M. en C. Manuel Aguilar Franco, a la Dra. Marina Vega y al Dr. Carlos Magaña Zavala, del Instituto de Física-UNAM quienes contribuyeron al análisis microestructural de los nanoalambres (DRX) y en la obtención de las imágenes por SEM de las plantillas porosas.

Al Dr. Pedro Roquero Tejeda de la Facultad de Química por el apoyo en el área de electroquímica.

Al Grupo de magnetismo del IIM por la oportunidad brindada para exponer el avance del trabajo durante los últimos dos años y por sus comentarios y discusión que ayudaron a llevar a buen término el presente trabajo.

Al M. I. José Castillo del Grupo de electrónica del CCADET por el diseño y construcción de la fuente de corriente alterna para realizar los electrodepositos.

A Sr. Hugo Sánchez por el apoyo en el acondicionamiento de los sistemas de refrigeración.

A los estudiantes J. U. Estévez Hernández y A. Contreras Bernal por el pulido del aluminio.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología -CONACYT- por la beca de doctorado otorgada durante el periodo: enero de 1999 a julio de 2001 y al financiamiento económico del proyecto 1457-CONACYT.

Al personal administrativo y de la biblioteca del CCADET por todas las facilidades otorgadas.

## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	ii
<b>INTRODUCCIÓN</b>	iii
<b>CAPITULO I: ANTECEDENTES</b>	
<b>1.1 PLANTILLAS DE ALÚMINA ANÓDICA POROSA</b>	1
Morfología, estructura y composición del óxido de aluminio anódico poroso Aplicaciones para el desarrollo de materiales nanoestructurados	
<b>1.2. NANOESTRUCTURAS MAGNÉTICAS 1D FORMADAS EN PELÍCULAS DE ALÚMINA ANÓDICA POROSA (AAP)</b>	9
1.2.1 Propiedades magnéticas de los arreglos de nanoalambres ferromagnéticos	
1.2.2 Anisotropía magnética	
1.2.3 Modelo de Stoner-Wolhart para un arreglo de nanoalambres	
1.2.4 Contribuciones a la anisotropía magnética en nanoalambres de cobalto	
1.2.5 Determinación del campo de anisotropía magnética efectiva	
<b>CAPÍTULO II: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	
<b>2.1 CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS DE ALÚMINA ANÓDICA POROSA</b>	34
2.1.1 Anodizado electroquímico del aluminio	
2.1.2 Preparación de películas y membranas de alúmina porosa	
2.1.3 Caracterización de las alúminas porosas	
<b>2.2. CRECIMIENTO DE NANOALAMBRES METÁLICOS MAGNÉTICOS</b>	40
2.2.1 Depósito electroquímico de nanoalambres ferromagnéticos	
2.2.2 Caracterización del arreglo de nanoalambres magnéticos	
<b>CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
<b>3.1 COMPOSICIÓN Y MICROESTRUCTURA DE LAS PLANTILLAS DE AAP</b>	46
3.1.1 Espectros de absorción infrarroja	
3.1.2 Análisis térmico	
3.1.3 Difracción de rayos-X	
3.1.4 Espectroscopia infrarroja de las alúminas tratadas térmicamente	
3.1.5 Caracterización morfológica	
<b>3.2 NANOALAMBRES DE COBALTO</b>	69
3.2.1 Electrodeposición AC de los nanoalambres de cobalto a diferentes valores de pH	
3.2.2 Microestructura de los nanoalambres de cobalto	
3.2.3 Propiedades magnéticas	
3.2.4 Distribución de campos de anisotropía magnética	
3.2.5 Absorción de microondas en arreglos de nanoalambres de cobalto	
<b>CAPITULO IV: CONCLUSIONES</b>	104
4.1 Plantillas AAP	
4.2 Nanoalambres de cobalto	
4.3 Perspectivas	
<b>ANEXOS</b>	108
<b>REFERENCIAS</b>	116

## RESUMEN

En este trabajo de investigación se desarrollan y optimizan la metodología de formación de alúminas anódicas porosas (AAP) para ser usadas en el crecimiento de nanoalambres de cobalto. Una vez formado el arreglo de nanoalambres de cobalto se estudian las propiedades magnéticas en función de la microestructura modificada mediante las condiciones del crecimiento por electrodeposición química. Los nanoalambres metálicos se crecen dentro de los poros de las plantillas de alúmina anódica porosa mediante depósito electroquímico usando corriente alterna, lo que requiere modificar el espesor de la capa barrera (base de los poros) a un valor óptimo para conseguir el llenado adecuado de los poros con el cobalto metálico. Las plantillas de alúmina porosa utilizadas se preparan para conseguir diámetros de poro de 23 y 38 nm. En particular se reportan las condiciones experimentales para el crecimiento de nanoalambres de Co, usando un voltaje de 20 V<sub>p</sub> a una frecuencia de 200 Hz. Se reportan las propiedades magnéticas estáticas (magnetometría) y dinámicas (absorción a microondas en la banda X, 9.4 GHz) en función de los cambios microestructurales producidos al cambiar el pH (2, 3, 4, 5, y 6) del electrolito utilizado durante el electrodeposición. En relación a los resultados del estudio de las propiedades magnéticas se determinó que la anisotropía magnética prevalece a lo largo de los nanoalambres de cobalto. Los ciclos de histéresis magnética mostraron los valores más altos de campos coercitivos y razón de remanencia en los arreglos de nanoalambres crecidos a valores de pH 2 para los dos diámetros de nanoalambres estudiados (23 y 38 nm). Este resultado se encontró en acuerdo con la presencia de las fases del cobalto: la tipo cúbica (fcc) y la hexagonal compacta (hcp) con el eje-c paralelo al eje de los nanoalambres. A valores de pH más altos se encontró la mezcla de las fases anteriores y el eje-c perpendicular al eje de los nanoalambres en el caso de la fase hcp. Estos cambios microestructurales condicionados por los parámetros del electrodeposición, fueron determinantes tanto para el valor como para la distribución de los campos efectivos de anisotropía, evaluados por el método de Distribución de Campos de Anisotropía (DCA). A valores de pH más altos se encontró que los valores del campo de anisotropía efectivo decrecen y las distribuciones tienden a ensancharse y a disminuir su altura relativa. Estos resultados están en acuerdo con la formación de dominios magnéticos en el interior de los nanoalambres, a pesar de que los diámetros están por debajo del diámetro crítico (50 nm) del comportamiento monodominio determinado experimentalmente para este tipo de sistemas. Con respecto a la interpretación de las curvas de absorción de microondas se propuso lo siguiente: las dos señales cercanas a campo cero están relacionadas con los modos de precesión de los espines que permanecen longitudinales, debido a que el campo de anisotropía efectivo mantiene una configuración de espines orientados a lo largo del eje de los nanoalambres. La otra señal a campos altos se relacionó con el modo de absorción resonante o modo uniforme de precesión que se puede medir en la configuración correspondiente al campo aplicado perpendicular al eje de los nanoalambres.

## INTRODUCCIÓN

En la literatura se han reportado un gran número de trabajos relacionados con los sistemas de nanoalambres magnéticos que abarcan desde los metales como Fe, Co o Ni, de composición única así como de sus aleaciones y estructuras multicapa [1-3]. El método más popular para el crecimiento de estos sistemas nanoestructurados se basa en la utilización de materiales que poseen poros, los cuales son llenados con el material de interés por medios físicos o electroquímicos. Estas plantillas o moldes porosos son principalmente de tres tipos: las membranas de policarbonato, las alúminas anódicas porosas y las membranas de copolímeros diblock, las características particulares de cada una de estas plantillas ofrece una amplia gama de dimensiones en diámetros de poro (5-200 nm), longitudes ( $\sim 10$ -100  $\mu\text{m}$ ) y regularidad en el arreglo de los poros, así como la densidad de poros ( $10^9$ - $10^{12}$  poros/ $\text{cm}^2$ ). En particular los medios magnéticos nanoestructurados generados a partir de plantillas porosas representan sistemas ideales para el estudio de las propiedades magnéticas en sistemas particulados de carácter uniaxial y monodominio [4]. Desde el punto de vista para el desarrollo de aplicaciones se han generado grandes expectativas para su utilización en el diseño de sensores magnéticos y dispositivos en los que se puede modular su respuesta en altas frecuencias [5].

A diferencia de las plantillas poliméricas, la alúminas anódicas porosas permiten un tipo de electrodeposición química mediante corriente alterna, este aspecto interesante de las alúminas anódicas se debe a la propiedad rectificadora que posee la llamada capa barrera en presencia de un potencial variable sinusoidal. En el Capítulo 1 se describe detalladamente la composición y microestructura de esta zona localizada en la base de los poros que separa al aluminio metálico de la película porosa. En un depósito por corriente alterna se deben tomar en cuenta concentración, pH y temperatura del electrolito, la frecuencia ( $f$ ), el voltaje pico ( $V_p$ ) y un parámetro exclusivo que tiene que ver con la estructura de la plantilla de alúmina porosa: el espesor de la capa barrera. En la actualidad existen pocos trabajos en los que se haya determinado de forma precisa el papel que juegan estos últimos aspectos en la estructura de las entidades metálicas depositadas. En especial el carácter policristalino y crecimiento preferencial de ciertos planos cristalinos durante la formación de los nanoalambres están estrechamente relacionados con los valores umbrales de frecuencia y voltaje que permiten el paso de corriente a través de la capa barrera [6]. En este contexto, el trabajo presentado aquí tiene el objetivo de investigar las propiedades magnéticas de nanoalambres ferromagnéticos crecidos en dos tipos de plantillas de alúmina anódica porosa, donde se evalúan la composición y estructura de las paredes y base de los poros (capa barrera) para posteriormente establecer la metodología más adecuada para lograr el crecimiento de nanoalambres metálicos de manera uniforme y reproducible. En particular se considera el caso del cobalto porque tiene la peculiaridad de tener un crecimiento cristalográfico que depende fuertemente tanto de la densidad de corriente de depósito como del pH del electrolito [7]. En los sistemas de nanoalambres crecidos por corriente directa se ha establecido los intervalos en el valor del pH del electrolito en los que se da la

transición de fase de tipo cúbica a hexagonal compacta, y una vez que se tiene esta última, la transición en la dirección del eje-c de perpendicular a paralela al eje de los nanoalambres. La presencia de una u otra de las fases cristalográficas da lugar a un cambio en la anisotropía magnética del sistema y esto contribuye a cambios en el comportamiento magnético de los sistemas.

A diferencia del crecimiento de los nanoalambres por corriente directa, el depósito por corriente alterna puede contribuir al crecimiento de cristalitos más desordenados con las fases fcc y hcp del cobalto en mayor o menor proporción debido al potencial variable que se aplica. Por esta razón en el presente trabajo (capítulo 2) se estudia el aspecto de la anisotropía magnética por medio de dos técnicas que permiten evaluar el campo de anisotropía en arreglos de nanopartículas uniaxiales. Por un lado está el método de la distribución de campos de anisotropía y el segundo método es la absorción de microondas presentadas en la sección 1.2.5. Generalmente los estudios realizados en absorción de microondas de los sistemas de nanoalambres magnéticos se han hecho a frecuencias entre 23 y 45 GHz con la orientación del eje de los nanoalambres a lo largo de la dirección del campo, donde las condiciones permiten observar de manera directa el campo de resonancia debido al modo uniforme de precesión y a través de las ecuaciones de Kittel determinar el campo de anisotropía efectiva. Sin embargo, existe otro tipo de procesos relacionados con la absorción de microondas que están ligados a fenómenos dinámicos fuera de la condición de resonancia de los cuales se ha podido obtener información acerca de la anisotropía efectiva en algunos sistemas de materiales ferromagnéticos [88]. En el presente trabajo se exponen los resultados obtenidos en la absorción de microondas en arreglos de nanoalambres de cobalto bajo la acción de un campo de microondas de 9.4 GHz. A este valor de frecuencia es de esperarse que el campo externo, donde podría ocurrir la resonancia, no sea suficiente para saturar completamente el arreglo de nanoalambres produciéndose así fenómenos de histéresis y modos de precesión no resonantes.

Los capítulos del trabajo se encuentran divididos en dos partes principales una relacionada con el crecimiento y caracterización microestructural de las plantillas de alúmina anódica porosa y la otra con el crecimiento y caracterización microestructural y magnética de los nanoalambres de cobalto. Al final se dan las conclusiones de ambas partes y se hacen algunas consideraciones acerca de los trabajos a futuro necesarios para seguir contribuyendo a la comprensión de los sistemas magnéticos nanoestructurados.

## **CAPITULO I: ANTECEDENTES**

### **1.1 PLANTILLAS DE ALÚMINA ANÓDICA POROSA**

Las alúminas anódicas son materiales de gran interés tecnológico desde hace varias décadas, por su aplicación en el recubrimiento de aluminio metálico mediante el proceso de anodizado electroquímico [1]. Pero el renovado interés que se ha generado en los últimos treinta y cinco años, se debe a la posibilidad de usar la estructura porosa de la alúmina como plantilla o molde para la fabricación de materiales nanoestructurados [2-5]. La elección adecuada del voltaje de operación, temperatura, densidad de corriente y tipo de electrolito ayudan a modular las características estructurales y morfológicas del óxido de aluminio poroso. Debido al arreglo de poros rectos y normales a la superficie del aluminio, las películas de alúmina anódica porosa (AAP) se consideran la mejor opción para el crecimiento de arreglos ordenados de un amplio catálogo de estructuras 1D y 0D (nanotubos, nanoalambres y puntos). Entre las técnicas más frecuentemente usadas para el crecimiento de estructura 1D (metálicas, cerámicas o poliméricas) están el depósito electroquímico [6, 7], la pirólisis gaseosa [8-10] o la infiltración de precursores sol-gel [11] dentro de los poros de la alúmina. De este modo, las plantillas de alúmina anódica porosa representan un material clave para la fabricación de dispositivos a escala nanométrica para la investigación en áreas como: la optoelectrónica, los dispositivos magnéticos de alta densidad de almacenamiento y absorción de microondas [12]. En la actualidad las plantillas más utilizadas son las que se forman por el anodizado de aluminio en electrolitos ácidos como el oxálico, sulfúrico y fosfórico. Para cada uno de estos electrolitos se han definido voltajes de operación en la celda electrolítica para conseguir arreglos ordenados de poros, que a su vez determinan la distribución ordenada de las estructuras 1D [13].

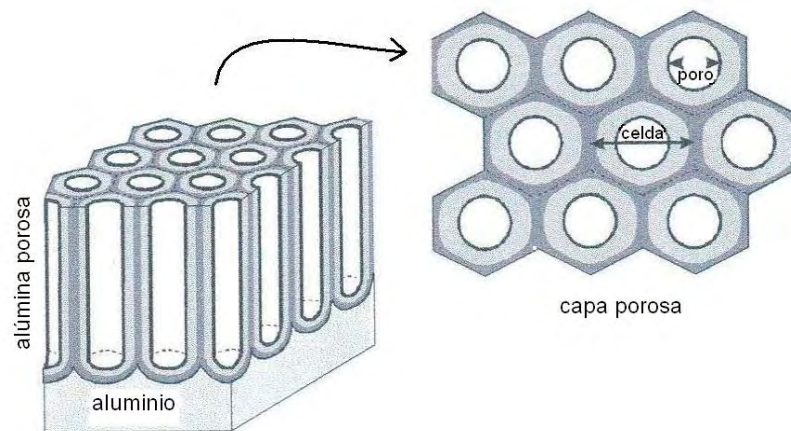
En la primera parte de este capítulo se da un panorama general acerca de la estructura y composición química de las películas de alúmina anódica porosa reportado hasta nuestros días. También se indican algunas de las aplicaciones técnicas y científicas más sobresalientes de las películas de AAP consideradas tanto como materiales pasivos (molde), o como materiales que tienen cierta actividad química.

#### **1.1.1 Morfología, estructura y composición del óxido de aluminio anódico poroso**

Los óxidos porosos sólo se pueden formar sobre los metales conocidos como metales compuesta o refractarios. Estos incluyen al aluminio, titanio, tantalio, niobio, zirconio y vanadio [14]. El óxido de aluminio poroso se forma mediante la oxidación electroquímica (anodizado) usando electrolitos capaces de disolver ligeramente en sitios localizados, el óxido continuo formado inicialmente sobre la superficie del metal. Los electrolitos utilizados con mayor frecuencia son los ácidos sulfúrico, oxálico, fosfórico y crómico [15]. La estructura del óxido de aluminio anódico poroso consiste de un arreglo regular de celdas cada una de las cuales contiene un poro central que se extiende normal a la superficie del aluminio. La base de los poros



está separada del aluminio por una capa de óxido de aluminio delgada, continua y compacta llamada *capa barrera*, ver Figura 1. La densidad superficial de poros puede llegar a ser de  $10^8 - 10^{10}$  poros/cm<sup>2</sup> [16].



**Figura 1. Representación esquemática de la estructura de celdas de óxido de aluminio anódico poroso (AAP). Cada una de las celdas contiene un poro central.**

El mecanismo de formación del óxido anódico poroso sobre la superficie de una placa de aluminio se puede describir como sigue: al inicio del proceso de anodizado se aplica un potencial a una celda electrolítica que genera un campo eléctrico entre dos placas, una de las cuales es el aluminio y la otra puede ser grafito, platino, plomo o incluso aluminio. La distribución del campo eléctrico sobre la superficie de la placa de aluminio es uniforme a nivel macroscópico pero no lo es a nivel microscópico debido a las fronteras de grano, huecos, dislocaciones, defectos e impurezas que presenta el material. Cuando se inicia el anodizado la corriente encuentra poca resistencia sobre la superficie del aluminio hasta que se forma la capa barrera. Esta película alcanza un espesor máximo de unas cuantas decenas de nanómetros, con irregularidades en su espesor. En las zonas más delgadas de esta capa de óxido se inicia el crecimiento de los poros mediante un proceso local en sitios de nucleación en los que se lleva a cabo dos mecanismos simultáneos: uno de crecimiento de óxido asistido por el campo eléctrico en la base de los poros y otro de disolución del óxido en la interfase que se encuentra en contacto con el electrolito. Ambos procesos son competitivos y dan origen a la formación de las paredes de los poros, Figura 2.

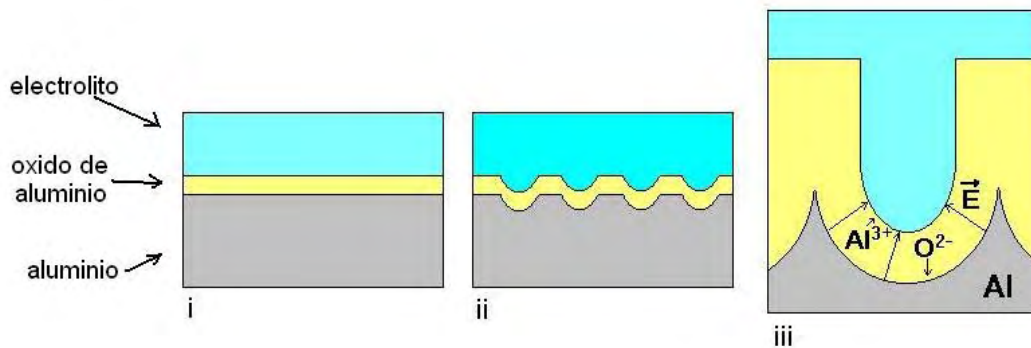
El flujo de corriente a través de la capa barrera es una corriente iónica y su magnitud está controlada por dos factores: 1) el espesor de la capa barrera y 2) la naturaleza de la capa barrera en sí, es decir, su composición, intercambio dinámico con el campo eléctrico, el electrolito ácido, el flujo iónico y su geometría. La capa barrera durante el anodizado adquiere una resistencia ( $\rho$ ) específica expresada en

$\Omega\text{cm}$ . La capa barrera se comporta como un dispositivo óhmico y su comportamiento electrónico se puede describir por la ley de Ohm [17].

$$V = \rho d i_+ \quad (1.1)$$

donde  $d$  es el espesor de la capa barrera en  $\text{cm}$ ,  $i_+$  es la densidad de corriente iónica expresada en  $\text{Acm}^{-2}$ . De esta ecuación se infiere que el espesor de la capa barrera es directamente proporcional al potencial anódico aplicado.

Cuando se establece la formación de una estructura de poros incipiente se forma una estructura ondulada en el sustrato metálico. En este momento la densidad de corriente se concentra en los sitios donde la resistencia eléctrica es menor sobre esta estructura ondulada. La densidad de corriente es más alta en la base de la celda de los poros debido a la combinación de diversos factores como el calentamiento local, la disolución química asistida por el campo y como consecuencia de la forma ondulada de la base de los poros. Así formada, la configuración curvada se mantiene a través del estado estacionario del proceso de anodizado. En tal configuración, los vectores del campo eléctrico convergen y se enfocan en el centro de la base de los poros. Se sabe que para cierto voltaje la capa barrera adquiere un espesor específico [18]. Se ha demostrado que la magnitud de los vectores del campo eléctrico perpendiculares a la superficie del metal y que emanan desde el centro de la base de los poros son directamente proporcionales al radio vector de la base del poro [17]. La combinación del espesor de la capa barrera y la resultante del vector del campo eléctrico determinan el tamaño de la base del poro y por tanto el diámetro del poro. En general, el espesor de la capa barrera y el comportamiento en la base de los poros está definido principalmente por el equilibrio que se establece entre el crecimiento del óxido en la capa barrera y la disolución asistida por el campo eléctrico en la base de los poros.



**Figura 2. Etapas de formación de la película de AAP. Después de la formación de una película continua y compacta de alúmina (i) sigue la formación de una estructura de poros incipiente que forma una estructura ondulada en el sustrato metálico (ii). El crecimiento de la celda del poro se debe a un proceso combinado de disolución y formación de alúmina en la base de los poros (iii).**

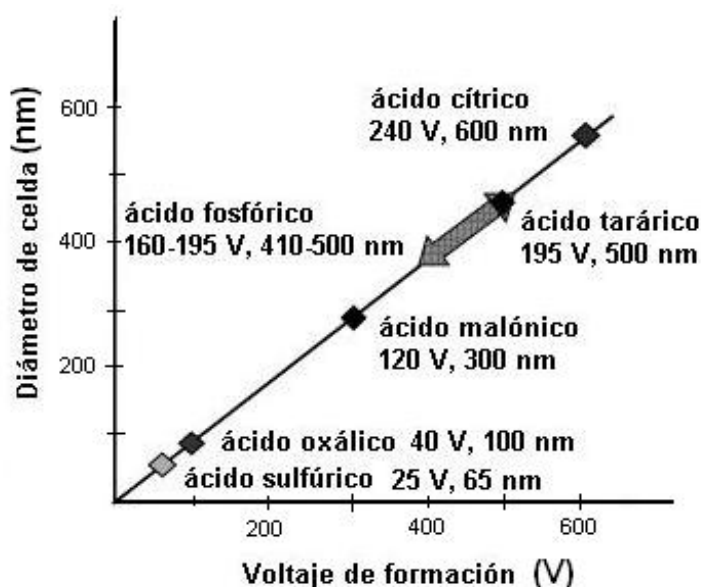
En resumen, en el estado estacionario el espesor de la capa barrera, el diámetro de la celda y el diámetro del poro son todos directamente proporcionales al voltaje de formación. Sin embargo, no sólo los factores físicos anteriormente mencionados controlan las dimensiones de la celda, especialmente el diámetro de poro. Básicamente se ha encontrado que el diámetro de poro depende más de la naturaleza del electrolito, es decir, que a un voltaje idéntico el diámetro es mayor en el orden siguiente: ácido sulfúrico < ácido oxálico < ácido crómico < ácido fosfórico [19].

Otro aspecto importante de las películas de óxido de aluminio poroso es el arreglo hexagonal compacto de los poros. En la Figura 1 se muestra idealmente esta estructura que sólo se consigue bajo ciertas condiciones específicas de crecimiento [16, 20-23]. La explicación para la formación de estructuras con distribuciones de alta simetría de poros se ha establecido sobre la base de observaciones experimentales de estructuras porosas bajo diferentes condiciones. El voltaje aplicado, el tipo y concentración del electrolito y la temperatura de anodizado afectan de manera sensible la distribución de los poros. En general el auto-ordenamiento de los poros sólo se consigue con valores discretos de voltaje de anodizado que son específicos del tipo de electrolito utilizado, es decir, el ácido sulfúrico a 25 V, el ácido oxálico a 40 V, el ácido fosfórico a 195 V que corresponden a intervalos de poro (tamaño de celda) de 63 nm, 100 nm y 500 nm, respectivamente. En la gráfica de la Figura 3 y en la Tabla 1 se resume los voltajes de auto-ordenamiento hasta ahora reportados y los diámetros de celda correspondientes. Además se muestran nuevas condiciones en otro tipo de electrolitos no convencionales como los ácidos cítrico, malónico y tartárico [24]. Algunos reportes sugieren que hay una correlación entre el esfuerzo mecánico causado por el volumen de expansión al formarse el óxido de aluminio durante el anodizado y el auto-ordenamiento de los poros [21, 23]. Sin embargo, el mecanismo no se ha confirmado completamente. Otro tipo de trabajos se han enfocado al estudio de la densidad de corriente durante el crecimiento del óxido y el efecto que tiene sobre la razón del diámetro de poro y el diámetro de celda. Su explicación radica en que la razón de los diámetros está controlada por la fuerza del campo eléctrico en la capa barrera de la alúmina porosa durante el anodizado. De tal modo que el auto-ordenamiento se alcanza a un voltaje máximo requerido para inducir una alta densidad de corriente de anodización, sin llegar a la ruptura eléctrica en la base de los poros al concentrar de forma local un flujo alto de corriente. Tal voltaje se identifica con el voltaje máximo para el auto-ordenamiento de los poros [13].

El otro aspecto importante de las alúminas anódicas porosas es su composición. Cuando el aluminio se oxida anódicamente los aniones del electrolito siempre son incorporados a la capa barrera, que a través del mecanismo de crecimiento de la capa porosa pasan a formar parte de la pared de la celda [25, 26]. Los aniones incorporados determinan de manera extensiva la naturaleza y composición del óxido de las paredes del poro.

**Tabla 1. Parámetros del proceso de anodizado para las distintas películas de AAP, usando tres de los ácidos más comunes para el crecimiento de poros ordenados.**

Electrolito	Concentración (M)	Voltaje (V)	Temperatura (°C)
Ácido sulfúrico	0.3	19	1-10
	1.2	25	
Ácido oxálico	0.3	40 60	1-10
Ácido fosfórico	1 0.3-0.4	90 160-195	0-3



**Figura 3. Voltajes de auto-ordenamiento para cada tipo de ácido empleado y diámetros de celda correspondientes, adaptación de la ref. [24].**

La concentración de los aniones del electrolito incorporados en el volumen de la película varía con el tipo de electrolito. Los niveles típicos de incorporación en películas anódicas producidas en los electrolitos más utilizados se han establecido más o menos en 11.1% sulfatos (ácido sulfúrico), 7.6% fosfatos (ácido fosfórico), 2.4% oxalatos (ácido oxálico), y 0.1% cromatos (ácido crómico). Se ha establecido también una distribución en forma de bandas a través de la capa barrera y de las paredes de la celda (Figura 4). El contenido de aniones es relativamente pequeño cerca de la interfase óxido/disolución, pero aumenta con la distancia a través de la pared desde la superficie, alcanzando un valor máximo en una posición intermedia entre la interfase óxido/disolución y la frontera de la celda y disminuye gradualmente hasta ser casi cero cerca de la interfase óxido/metal [25].

También la extensión de la zona de alúmina relativamente pura aumenta dependiendo del tipo de electrolito como sigue: ácido crómico > ácido fosfórico > ácido oxálico > ácido sulfúrico, ver Figura 5.

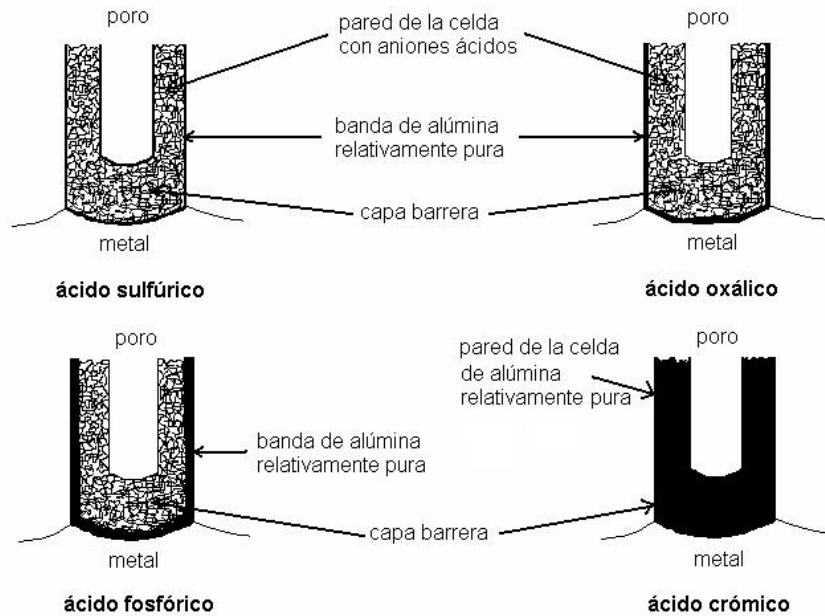


**Figura 4. Estructura de las celdas de óxido de aluminio anódico. La zona sombreada comprende la película de material contaminado con aniones ácidos adyacente al poro y la zona más oscura corresponde a óxido de aluminio libre de aniones.**

Otros factores que afectan la concentración de aniones dentro de la capa barrera son la densidad de corriente y la temperatura del baño electrolítico. Cuando éstos aumentan también lo hace de forma considerable la concentración en la vecindad de la superficie de la base del poro y en cualquier punto a una distancia constante desde la superficie de la base del poro dentro de la capa barrera. La forma en la que se incorporan los aniones dentro de la estructura del óxido de aluminio anódico se ha discutido en varios trabajos [27-30]. A continuación se describe el mecanismo por el cual los aniones del electrolito son incorporados durante la formación de la película porosa en términos del transporte de materia dentro de la capa barrera.

El crecimiento inicial de la película de óxido anódico implica dos procesos que se dan de manera simultánea. (1) El crecimiento por migración iónica a través de la película de óxido, donde el  $\text{Al}^{3+}$  como los  $\text{OH}^-$  y  $\text{O}^{2-}$  al ser móviles forman el nuevo óxido cerca de la interfase metal/óxido. (2) El crecimiento por un proceso de transformación de material sólido a uno tipo gel que está en movimiento desde la frontera de la celda hacia la superficie de la pared del poro (interfase óxido/disolución). Los iones  $\text{Al}^{3+}$  que no son consumidos en el crecimiento por migración iónica son eyectados a esta interfase para formar iones hidratados en disolución. La alúmina sólida puede formar, por la deprotonación de los iones  $\text{Al}^{3+}$

hidratados, agregación y por lo tanto precipitación desde el hidruro de alúmina inicialmente coloidal [31]. Se ha propuesto que la deprotonación de los iones  $Al^{3+}$  hidratados y la agregación con algunos aniones produce partículas coloidales cargadas negativamente, las cuales son depositadas bajo la influencia del campo eléctrico sobre la capa libre de aniones para producir una capa mas externa de alúmina no pura [31].

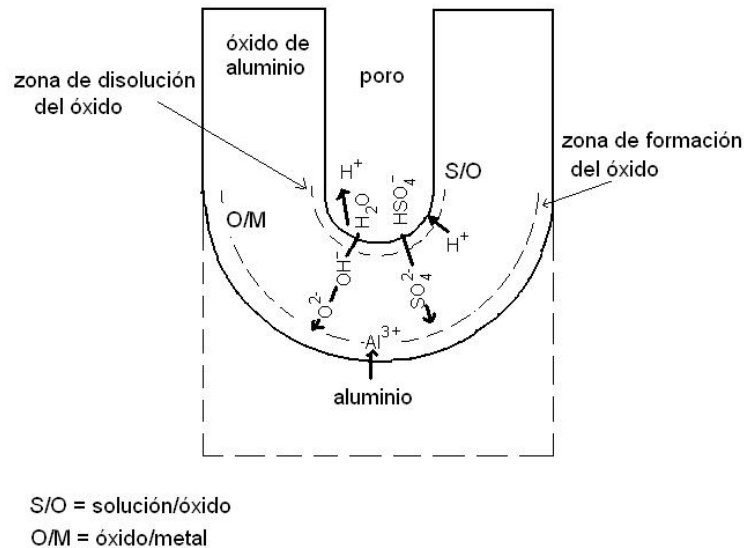


**Figura 5. Sección transversal de un poro donde se muestra la proporción de aniones incorporados en cada uno de los ácidos principales. (a) ácido sulfúrico; (b) ácido oxálico; (c) ácido fosfórico; (d) ácido crómico.**

La formación de la película en el estado estacionario precedida por los pasos (1) y (2) descritos arriba lleva a la siguiente etapa. (3) La transformación y renovación de la capa barrera, este proceso se puede identificar como disolución asistida por campo o disolución de la interfase asistida por potencial [32]. En esta etapa, la capa barrera mantiene un espesor constante y se mueve hacia el metal mientras es renovada continuamente. El óxido nuevo se forma en la interfase óxido/metal por la migración de los aniones oxigenados ( $O^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ), mientras que en la interfase solución/óxido (S/O, base del poro), sólo se da la disolución de la película. La Figura 6 se representa esquemáticamente la sección transversal de la capa barrera en la que son distinguidas dos zonas adyacentes a la interfase óxido/solución (zona de dilución del óxido) y la interfase óxido/metal (zona de formación del óxido). También se muestra el movimiento iónico de  $Al^{3+}$ ,  $OH^-$ ,  $O^{2-}$  y de las especies iónicas del electrolito ( $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ) [30, 32,34 ,36].

En el estado estacionario, los  $OH^-$  (provenientes de la descomposición del  $H_2O$ ) y los aniones  $Z_wO_4^{X-}$ , suministrados por la disociación del ácido correspondiente

$\text{H}_2\text{ZO}_4^{2-}$  al liberar  $\text{H}^+$ , migran dentro de la capa barrera. Sin embargo, como los aniones son más grandes que el  $\text{O}^{2-}$ , llegan a inmobilizarse gradualmente debido a que la fuerza del campo eléctrico decrece con la distancia desde la superficie. En la capa intermedia entre las interfases O/M y S/O, la fuerza del campo eléctrico es probablemente tan pequeña que los aniones al irse retrasando son acumulados en esta zona. Por el contrario, los iones  $\text{O}^{2-}$  migran a mayor profundidad, de tal modo que se forma una película con muy poco contenido de aniones cerca de la interfase O/M (Figura 6).



**Figura 6. Modelo esquemático que muestra el transporte de iones ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) a través de la película de óxido durante el anodizado.**

Cuando la electrólisis continua en proceso, las interfases S/O y O/M se mueven gradualmente, mientras la distancia entre ellas se mantiene constante. El contenido de aniones en un mismo plano siempre se mantiene constante, los aniones permanecen en la capa porosa al ser liberados del campo eléctrico y la composición de la superficie de la pared es la misma que la superficie de la capa barrera.

### 1.1.2 Aplicaciones para el desarrollo de materiales nanoestructurados

Las primeras aplicaciones comerciales y tecnológicas en las que se emplearon las alúminas anódicas fueron en la producción de películas dieléctricas para el uso en capacitores electrolíticos [33]. Pero sin duda la propiedad única del aluminio para formar películas de óxido poroso le ha dado en los últimos 60 años la posibilidad de extender sus aplicaciones en áreas tan diversas e importantes como los acabados arquitectónicos, recubrimientos anticorrosión en automóviles y estructuras aeroespaciales, aislantes eléctricos y térmicos; así como las nuevas aplicaciones en dispositivos sensores [34-37], dispositivos de filtración [38, 39] y materiales catalíticos [40] que han crecido en importancia. Además, últimamente su aplicación

en la nano y microfabricación de materiales [41-43] las hace una herramienta experimental ideal para el estudio fundamental de los fenómenos presentes en nanoestructuras de estado sólido que son empleadas para el desarrollo de dispositivos microelectrónicos, ópticos y magnéticos con mejores propiedades. El método de plantilla para la síntesis de materiales con dimensiones nanométricas es muy general, se pueden preparar materiales tales como los llamados puntos cuánticos (0D) o bien, los nanoalambres (1D), estos últimos con razones de aspecto elevadas (longitud/diámetro de los poros). La película de alúmina porosa también se utilizan como mascarilla para hacer replicas de la estructura en otro tipo de materiales [44-49], o bien, se emplea como patrón para pasar la distribución ordenada de los poros a sustratos que son generalmente materiales semiconductores [50-55].

## **1.2. NANOESTRUCTURAS MAGNÉTICAS 1D FORMADAS EN PELÍCULAS DE ALÚMINA ANÓDICA POROSA (AAP)**

### **Introducción**

Recientemente uno de los desarrollos más importantes en el área de magnetismo ha sido el uso de técnicas de fabricación para diseñar estructuras magnéticas en la escala de nanómetros. Los llamados "nanoimanes" tienen, en virtud de su tamaño extremadamente pequeño, propiedades magnéticas muy distintas de los materiales magnéticos masivos. El interés en estos sistemas formado por entidades magnéticas de dimensiones nanométricas ha estado ligado al éxito de la industria de la microelectrónica en varios aspectos, fundamentalmente en el área de la grabación y lectura de información [56, 57]. Desde el punto de vista de investigación básica, el descubrimiento de nuevos fenómenos magnéticos asociados a la dimensionalidad reducida, le ha dado un gran empuje al estudio de nanoestructuras artificiales. Los fenómenos más destacados son los procesos de inversión, las anisotropías magnéticas y los fenómenos de relajamiento [58-64]. Por lo anterior este capítulo está dedicado a los sistemas 1D formados por nanoalambres ferromagnéticos, sistemas que se han estudiado desde la década de los 70. Estos arreglos nanoestructurados representan materiales ideales para el desarrollo de modelos micromagnéticos que ayudan a comprender el efecto que tienen los parámetros microestructurales y morfológicos de las partículas en las propiedades magnéticas colectivas. El resumen que a continuación se presenta corresponde a sistemas de nanoalambres fabricados por medio de la técnica de plantilla porosa, en la que los poros son llenados por electrodeposición química. En general los trabajos se enfocan al estudio del efecto que tienen los parámetros tales como diámetro de poro, razón de aspecto y densidades de empaquetamiento sobre las propiedades magnéticas del conjunto de nanoalambres. Dentro de la gran diversidad de materiales que han sido depositados, está el cobalto que añade un aspecto microestructural de especial interés, su anisotropía magnetocristalina uniaxial, la cual puede ser modulada en principio cambiando los parámetros del depósito electroquímico.

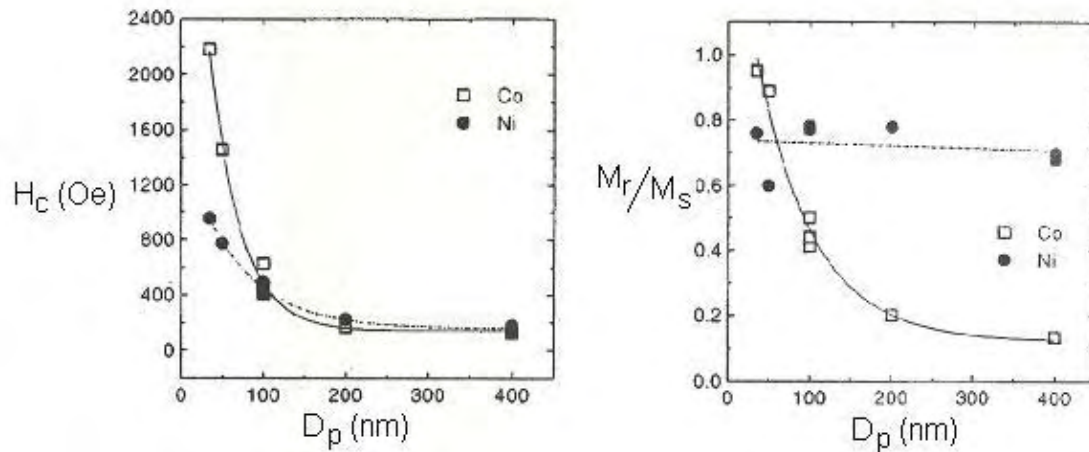


### 1.2.1 Propiedades magnéticas de arreglos de nanoalambres ferromagnéticos

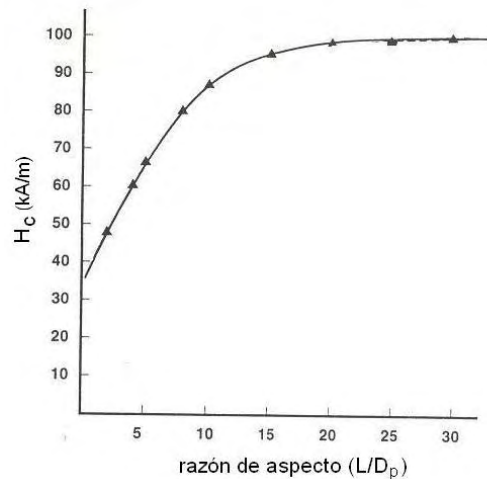
Un nanoalambre magnético se puede considerar como unidimensional si la longitud del alambre es mucho mayor que el diámetro, al mismo tiempo que este último es menor o comparable al ancho de la pared de dominio magnético,  $\lambda_w$ , (o longitud de correlación), que en el caso de los metales Fe, Co y Ni se sitúa dentro del intervalo de 10 a 50 nm [60, 63]. Idealmente, desde el punto de vista magnético, se espera obtener arreglos ordenados de largo alcance de nanoalambres con densidades de empaquetamiento lo más altas posibles donde los nanoalambres individuales puedan mantener de manera ideal su propio estado magnético y en consecuencia dar origen a la respuesta individualizada bajo la acción de un campo magnético externo. Esto significa, por ejemplo, que los ciclos de histéresis del arreglo puedan exhibir una razón de remanencia a saturación ( $M_r/M_s$ ) cercano a la unidad y una gran coercitividad del orden del campo de anisotropía efectivo, es decir, como un sistema de partículas monodominio sin interacciones entre ellas. Sin embargo, la respuesta magnética real del arreglo de nanoalambres está determinada por factores como la naturaleza magnética de los nanoalambres individuales con fuerte anisotropía magnética y las características del arreglo geométrico de los nanoporos/nanoalambres, que determinan la fuerza de las interacciones magnetostáticas entre un nanoalambre y sus vecinos [65].

En las gráficas de la Figura 7 se muestra el comportamiento del campo coercitivo y de la razón  $M_r/M_s$  en función del diámetro de los nanoalambres y de la razón de aspecto. Estos resultados [66] ejemplifican como la geometría de los componentes magnéticos y su distribución espacial determina el comportamiento magnético global del arreglo de nanoalambres. En las gráficas se observa que la coercitividad disminuye rápidamente cuando el diámetro aumenta. Esto es de esperarse, ya que al aumentar el diámetro de los nanoalambres se facilita la formación de una estructura de multidominios magnéticos, haciendo que el campo coercitivo disminuya. En un material con paredes de dominio, el proceso de magnetización tiene lugar por corrimiento de las paredes, dicho desplazamiento consiste de una rotación de los espines situados en el interior de la pared según ésta se desplaza y requiere mucha menos energía que la que necesitaría una rotación coherente de los espines del dominio orientado desfavorablemente. Por tanto, la formación de dominios magnéticos suaviza magnéticamente al material disminuyendo su campo coercitivo. La razón  $M_r/M_s$  también disminuye al aumentar el diámetro, sin embargo la disminución es más rápida para el Co y poco pronunciada para el Ni o Fe. Este resultado se puede comprender a la luz de la contribución magnetocristalina en los nanoalambres de Co, como se explica a continuación. De acuerdo al modelo teórico de un cilindro infinito, el ciclo de histéresis de un solo alambre tiene forma rectangular. La magnetización de remanencia es igual a la de saturación, y el campo coercitivo es igual al campo de conmutación (switching) a  $T=0K$ . Al aplicar un campo magnético perpendicular al cilindro, los estados paralelo y antiparalelo son siempre equivalentes y por lo tanto, todos los estados de magnetización son reversibles y la curva  $M(H)$  no muestra histéresis. Las curvas  $M(H)$  medidas en nanoalambres de Fe y Ni confirman que la dirección de fácil magnetización se encuentra de manera preferente a lo largo del eje

mayor de los nanoalambres, eje-w, para diámetros entre 20-50 nm. En sistemas reales de estos materiales la razón  $m^{\parallel}=M_r^{\parallel}/M_s$ , donde  $M_r^{\parallel}$  es la magnetización remanente cuando el campo magnético se aplica paralelo al eje de los nanoalambres, se encuentran valores entre 0.9-0.95 a temperatura ambiente [60]. Los resultados anteriores indican que la anisotropía de forma juega un rol importante, ya que la anisotropía magnetocristalina tanto del Fe como del Ni, son débiles ( $K_1=4.5 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> (Fe), y  $-4.5 \times 10^4$  erg/cm<sup>3</sup> (Ni)) en relación a las constantes de anisotropía de forma (considerando una geometría cilíndrica  $K_s=9.51 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> para el Fe y  $8.2 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> para el Ni) [60,76].



**Figura 7. Campo coercitivo a) y cuadratura o razón de remanencia b) en función del diámetro de nanoalambres de cobalto y níquel al aplicar un campo magnético externo paralelo al eje de los nanoalambres, ref. [66].**



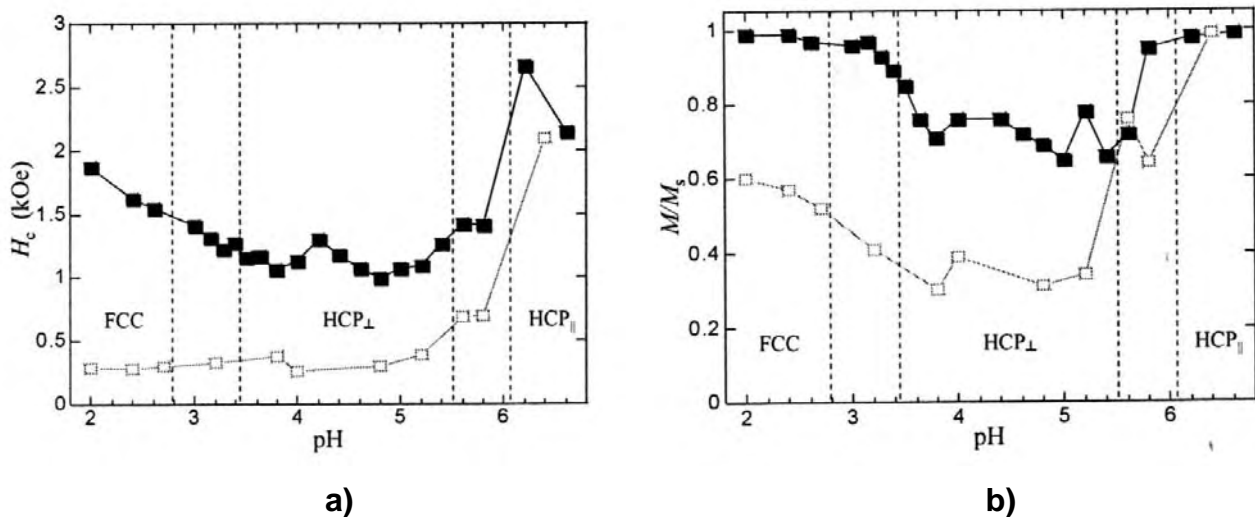
**Figura 8 Campo coercitivo en función de la razón de aspecto en nanoalambres de 44 nm de diámetro, ref. [68].**

Por otro lado, al considerar tanto el diámetro como la longitud de los nanoalambres mediante el parámetro llamado razón de aspecto (longitud/diámetro) en hierro o níquel se ha observado el siguiente comportamiento: el campo coercitivo se incrementa rápidamente al inicio al aumentar la razón de aspecto, hasta que alcanza un valor constante cuando la razón de aspecto es de alrededor de 20 [64, 67, 68], ver Figura 8. La marcada disminución del campo coercitivo cuando L/D disminuye se debe a que la interacción bipolar entre los nanoalambres lleva a que la dirección de la magnetización sea perpendicular al eje de los mismos [64].

Al contrario del Fe y el Ni, el Co-hcp cuenta con una fuerte anisotropía uniaxial a lo largo de su eje-c cristalográfico. A temperatura ambiente la constante de anisotropía magnética del Co masivo ( $K_1=4.5 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>) es ligeramente menor a la constante de anisotropía de forma ( $K_s=6.2 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>). Consecuentemente, en un cilindro de cobalto la anisotropía magnetocristalina compite directamente con la anisotropía de forma la cual está a lo largo del eje del cilindro y esto puede llevar a una amplia gama de propiedades magnéticas. Por tanto, en gran parte de los trabajos reportados se encuentra patente el interés por definir de manera efectiva qué parámetros experimentales son los responsables en el direccionamiento del eje-c en la estructura de los nanoalambres. En esencia hablar, de la dirección del eje-c lleva a considerar que existe un crecimiento preferencial de plano cristalográfico (002) de la estructura hexagonal compacta del cobalto en el interior de los poros de la plantilla. Entre los parámetros que pueden influir en la dirección del eje-c están los que dependen de las dimensiones del nanoalambre tal como el diámetro y la razón de aspecto, donde se ha establecido que a diámetros mayores de 50 nm el eje-c se orienta perpendicularmente al eje-w y por debajo de este valor se encuentra orientado de forma paralela [69]. Por otro lado están los parámetros del electrodeposito tales como la densidad corriente, el voltaje de depósito, el tipo y concentración del electrolito empleado, el pH y la temperatura de trabajo [70-73]. Se ha mostrado en numerosos trabajos que los nanoalambres de cobalto electrodepositados presentan una estructura policristalina donde cada pequeño cristalito crece con cierta orientación preferencial en la que el eje-c se encuentra muy cercano a la normal del eje de los nanoalambres pero orientado al azar alrededor de este eje. Este aspecto estructural del cobalto parece una propiedad general que es independiente del tipo de plantilla (AAP o de policarbonato), la concentración en el electrolito, la incorporación de aditivos al electrolito, y a los modos de depósito por corriente directa o alterna en las plantillas [74]. En años recientes se han realizado una serie de trabajos partiendo de electrodepositos por corriente directa en plantillas de policarbonato, donde se ha establecido que el pH del electrolito o la densidad de corriente son los factores que contribuyen más al control de la dirección del eje-c en la estructura hcp del cobalto [74, 75].

En la Figura 9 se muestran los resultados más sobresalientes de un estudio sistemático que se realizó en sistemas de nanoalambres depositados por corriente directa en plantillas de policarbonato [76]. En la gráfica se muestra el efecto que provoca el valor de pH en las características estructurales del cobalto y como éstas

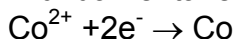
influyen en las propiedades magnéticas de los arreglos de nanoalambres ( $H_c$  y  $M_r/M_s$ ). En las gráficas se distinguen tres zonas en las que se define bien la presencia de las fases del cobalto y la dirección del eje-c en el cobalto-hcp. A valores de pH bajos (<2.8) la fase presente es tipo cúbica centrada en las caras, para valores por arriba de pH 3.5 y hasta 6.8, la fase presente es la de empaquetamiento hexagonal compacto. Las dos zonas marcadas entre líneas punteadas corresponden a zonas de transición, la primera entre 2.8 y 3.4 se refiere al cambio de estructura cristalina del cobalto al pasar de una fase cúbica (fcc) a la fase hexagonal (hcp) y la segunda zona la transición se refiere al cambio en la dirección del eje-c de perpendicular a paralelo al eje de los nanoalambres. En la Figura 9a) se compara el campo coercitivo y en la Figura 9b) se compara la razón  $M_r/M_s$  en función del pH para dos sistemas de nanoalambres con diferentes diámetros de poro, de 30 nm y 70 nm. Como se puede observar los campos coercitivos más grandes se encuentran cuando el eje-c es paralelo al eje de los nanoalambres (2.5 kOe) y el valor más cercano a la unidad para los nanoalambres de cobalto-fcc o el eje-c paralelo al eje de los nanoalambres que a su vez son de diámetro menor (30 nm).



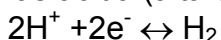
**Figura 9. a) Campo coercitivo y b) razón de remanencia en función del pH del electrolito para nanoalambres de 30 nm (cuadros llenos) y 70 nm (cuadros vacíos) de diámetro. Gráficas de la referencia [76].**

El crecimiento cristalino del cobalto mediante el proceso de electrodeposición es un fenómeno complejo que se ha estudiado ampliamente en películas donde se ha mostrado que la acidez del baño electrolítico, o pH, puede llevar a cambios drásticos en la estructura del cobalto [77]. En los electrodepositos de cobalto se encuentran presentes las fases hcp y fcc que pueden obtenerse selectivamente usando los parámetros adecuados de depósito particular, tales como bajo pH y/o alta temperatura o velocidad de depósito [70-73]. Aunque en el proceso de electrodeposición se ven involucradas muchas reacciones, se puede considerar sólo cuatro reacciones principalmente [78]:

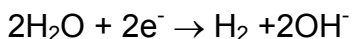
(i) La reacción fundamental es la reducción de los iones  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}$ .



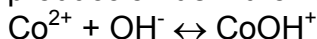
(ii) La reducción del ión  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$  gaseoso, la cual se torna más activa cuando la solución es más ácida (alta concentración de iones  $\text{H}^+$ )



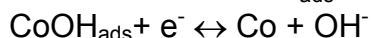
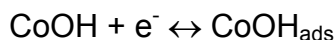
(iii) En el cátodo son producidos los iones  $\text{OH}^-$  induciendo una alcalinización de la superficie de crecimiento



(iv) En paralelo, los iones  $\text{Co}^{2+}$  interactúan con los iones  $\text{OH}^-$  de la reacción (iii), llevando a la producción de hidróxidos de cobalto



La influencia del pH sobre los cambios estructurales se describe brevemente como sigue. A valores de pH en el intervalo de 3-6, la estructura que se forma es Co-hcp con el eje de fácil magnetización (eje-c) perpendicular a la dirección de crecimiento. A valores de pH bajos (menor a 2.5), la reacción (ii) produce una alta concentración de hidrógeno que es adsorbido en el depósito. El proceso de crecimiento es por tanto excesivamente desordenado y el cobalto cristaliza con una estructura fcc de hidruro de cobalto, que es altamente defectuosa debido a la desadsorción del hidrógeno en el depósito. Arriba de pH 6, se alcanza el umbral de precipitación del hidróxido de cobalto de tal modo que una capa de este hidróxido se forma en la superficie de los cristallitos en crecimiento. La reducción del cobalto cuando ocurre a través de esta capa intermedia sigue dos pasos de reacción [8]



Esto ha sugerido que el crecimiento del Co-hcp con el eje-c paralelo a la dirección de crecimiento es promovido por la presencia de esta capa de hidróxido de cobalto.

De acuerdo a todo lo anterior se puede apreciar que existe ya una gran variedad de resultados que se han obtenido principalmente en dos tipos de plantilla, las de policarbonato y las de alúmina anódica porosa (ver también Tabla anexo IV), donde la disposición geométrica del arreglo de los nanoalambres queda dictada por el tipo de membrana. En las siguientes secciones se tratará con más detalle los factores que más influyen en las propiedades magnéticas de los arreglos de nanoalambres y que están presentes de manera intrínseca al proceso de nanoestructuración por plantilla, es decir, por un lado las anisotropías de forma y magnetocristalina y por otro, las interacciones dipolares determinadas por la densidad de nanoalambres (poros) por unidad de superficie. Este parámetro cobra importancia ya que en el presente trabajo las alúminas anódicas oxálica y sulfúrica tienen densidades de alrededor de  $1.2-1.6 \times 10^{10}$  poros/cm<sup>2</sup> [79], respectivamente; lo cual implica que este factor tendrá que ser considerado en la interpretación de los resultados obtenidos.

### 1.2.2 Anisotropía magnética

La propiedad más importante de un elemento o aleación magnética es su anisotropía. Esto se refiere a la presencia de una dirección preferencial para la magnetización y determina la forma en que se comporta el material magnético y por ende las posibles aplicaciones tecnológicas que pueda tener. En los materiales magnéticos de dimensiones nanométricas, la anisotropía no sólo depende de la estructura de bandas del material original, sino que la forma y la geometría juegan un rol fundamental. Por consiguiente una de las propiedades que hacen atractivos a los materiales magnéticos nanoestructurados es la posibilidad de hacer "ingeniería" de las propiedades magnéticas mediante la elección de la forma de los elementos constitutivos.

Antes de analizar las posibles causas de la anisotropía, es oportuno recalcar su importancia en la ciencia de materiales magnéticos. La anisotropía mide la energía requerida para magnetizar según ciertas direcciones o, lo que es equivalente, mide la resistencia que opone un medio a que la magnetización cambie de orientación. Toda la información física relativa a la anisotropía magnética está, de alguna manera, encerrada en la curva de magnetización, esto es, en el ciclo de histéresis de un material. Los materiales con alta anisotropía serán difíciles de magnetizar y desmagnetizar y su ciclo será ancho. Los materiales con ciclo ancho se conocen como materiales magnéticamente duros y se utilizan para el almacenamiento de energía (imanes) o de información (memorias magnéticas). Por el contrario, los materiales isotrópicos se magnetizan y desmagnetizan fácilmente y su ciclo será estrecho. Los materiales de ciclo estrecho, designados como magnéticamente suaves, se utilizan principalmente como multiplicadores de flujo en núcleos de máquinas electromagnéticas (generadores, transformadores y motores) o como sensores. La anisotropía es la propiedad clave cuyo control permite, en principio, diseñar y fabricar materiales óptimos para las distintas aplicaciones.

La manera más inmediata de observar si un material presenta cierta anisotropía en sus propiedades magnéticas es a través de su ciclo de histéresis magnética el cual está determinado por la minimización de la energía libre del material en la presencia de un campo externo. La energía total  $E$  (erg/cm<sup>3</sup>), se puede expresar como [65]

$$E = E_{ex} + E_H + E_{EA} + E_{CA} + E_D \quad 1)$$

donde  $E_{ex}$  es la energía de intercambio,  $E_H$  es la energía Zeeman,  $E_{EA}$  es la energía magneto-elástica,  $E_{ca}$  es la energía magnetocristalina y  $E_D$  es la energía magnetostática (energía de desmagnetización).

La energía de intercambio  $E_{ex}$  está relacionada con la interacción entre espines que introducen ordenamiento magnético y se puede escribir como

$$E_{ex} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} S^2 \cos \theta_{ij} \quad 2)$$

donde  $J_{ij}$  es la integral de intercambio,  $S$  es el espín asociado a cada átomo y  $\theta_{ij}$  es el ángulo entre la orientación de espines adyacentes. Para materiales ferromagnéticos,  $J$  es positiva, y el estado de mínima energía ocurre cuando los espines están orientados de forma paralela uno del otro ( $\theta_{ij}=0$ ). Las interacciones de intercambio son inherentemente de corto alcance y se pueden describir en términos de la constante de intercambio  $A$ . La rigidez del intercambio es una medida de la fuerza que actúa para mantener los espines alineados y está dada por  $A=JS^2c/a$ , donde  $J$  es la integral de intercambio,  $S$  es la magnitud de los espines individuales,  $a$  es el parámetro de red y  $c$  es un factor geométrico asociado a la estructura cristalina del material ( $c=1$  para una estructura cúbica simple,  $c=2$  para una estructura cúbica centrada en el cuerpo,  $c=4$  para una estructura cúbica centrada en las caras y  $c=2\sqrt{2}$  para una estructura de empaquetamiento hexagonal compacto). Para la mayoría de los materiales ferromagnéticos,  $A$  está entre  $1 \times 10^{-6}$  y  $2 \times 10^{-6}$  erg/cm [65].

La energía Zeeman  $E_H$  que con frecuencia es referida como la energía potencial magnética, es simplemente la energía de la magnetización en un campo magnético aplicado externamente. La energía Zeeman siempre se minimiza cuando la magnetización se alinea con el campo aplicado y ésta se puede expresar como

$$E_H = -M \cdot H \quad 3)$$

donde  $H$  (el campo externo) y  $M$  (la magnetización) son cantidades vectoriales.

La energía magnetoelástica  $E_{EA}$  se usa para describir el efecto de la magnetostricción el cual relaciona los cambios en la magnetización del material debidos al estrés o esfuerzo presente. Para partículas en suspensión este efecto se ignora; sin embargo, en otros casos puede ser importante.

Los últimos dos términos en la ecuación 1, la energía de anisotropía cristalina y  $E_{ca}$  y la energía magnetostática (o energía de desmagnetización)  $E_D$ , describen la dependencia de la energía libre total sobre la dirección de la magnetización con respecto a la orientación de la red y la forma de la muestra, respectivamente. Estos dos términos dan origen a la dependencia de las propiedades magnéticas con el tamaño en las nanoestructuras por eso se discuten con más detalle abajo.

### *Anisotropía magnetocristalina*

La anisotropía magnética tiene su origen en una serie de mecanismos físicos concurrentes. Por una parte, aparecen componentes de anisotropía cristalina de origen atómico o microscópico, originadas por la tendencia de la magnetización a alinearse según determinadas orientaciones cristalográficas. Cuando un material está sometido a un campo magnético, la magnetización observada no sólo depende de la magnitud del campo aplicado sino también de la dirección cristalográfica en la que está aplicada. Si el campo aplicado es suficientemente elevado, la magnetización alcanzará el valor de saturación, que es el mismo para todas las direcciones cristalográficas. La dirección en la cual la magnetización alcanza la saturación para el campo magnético más bajo se llama dirección de fácil magnetización. Si existe un solo eje de fácil magnetización, se dice que el material tiene anisotropía uniaxial (como es el caso de cristales hexagonales y tetragonales). En los cristales cúbicos se presentan tres ejes de fácil magnetización que

corresponden a mínimos en el valor de la energía de anisotropía magnetocristalina y, en ausencia de campo aplicado, la magnetización en el interior de los dominios se orienta en dichas direcciones. La anisotropía magnetocristalina se debe principalmente a la interacción o acoplamiento orbital que resulta de la interacción entre el espín electrónico y los orbitales atómicos. Los orbitales atómicos de los momentos magnéticos están fijos fuertemente a la red y su simetría está definida por la simetría de la red cristalina del material. Cuando se trata de reorientar el espín del electrón bajo la acción de un campo magnético externo, el acoplamiento red-órbita se resiste a la rotación del eje del espín y esta resistencia depende de la simetría de los orbitales atómicos. La energía que llamamos de anisotropía magnetocristalina se refiere a la energía requerida para vencer el acoplamiento espín-órbita y reorientar el eje del espín lejos del eje fácil ( $\sim 10^2$  Oe) [76]. La magnitud de la anisotropía en un cristal en particular se mide por medio de la magnitud de las constantes de anisotropía  $K_1$ ,  $K_2$ , etc.

Para un cristal cúbico, la energía de anisotropía se expresa con frecuencia como [65].

$$E_{ca} = K_0 + K_1(\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2 + \cos^2\theta_2\cos^2\theta_3 + \cos^2\theta_3\cos^2\theta_1) + K_2 \cos^2\theta_1\cos^2\theta_2 \cos^2\theta_3 + \dots \quad 4)$$

donde  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ , ... son constantes ( $\text{erg/cm}^3$ ) que dependen del material y de la temperatura y  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  y  $\theta_3$  son los ángulos entre la dirección de la magnetización con los tres ejes cristalinicos, respectivamente.  $K_0$  es independiente del ángulo y puede ser ignorada ya que lo que es de interés es la diferencia en energía entre las diferentes orientaciones cristalinicas. En muchos casos el término  $K_2$  es pequeño y también es ignorado. En un caso como el anterior, donde sólo se tiene la contribución de  $K_1$  se tiene la presencia de anisotropía uniaxial, y cuando  $K_1 > 0$  entonces  $\langle 100 \rangle$  es la dirección fácil o de mínima energía y  $\langle 111 \rangle$  es la dirección de máxima energía para la magnetización. Pero cuando  $K_1 < 0$ , la dirección fácil es  $\langle 111 \rangle$  y la dirección difícil es  $\langle 100 \rangle$ . Los materiales que se caracterizan por tener anisotropía de este tipo son el hierro y el níquel cuando  $K_1 > 0$  y  $K_1 < 0$ , respectivamente. En la Figura 10 se muestran las curvas típicas de magnetización para el hierro y el níquel junto con sus respectivos arreglos estructurales cristalinicos. Cuando  $K_2 \neq 0$ , la dirección de mínima energía está determinada por ambos valores  $K_1$  y  $K_2$  [76].

La energía de anisotropía magnetocristalina asociada con un cristal de empaquetamiento hexagonal compacto como es el caso del cobalto, con frecuencia se expresa como [118]

$$E_{ca} = K_0 + K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta, \quad 5)$$

donde  $K_0$ ,  $K_1$  y  $K_2$  son constantes ( $\text{erg/cm}^3$ ) y  $\theta$  es el ángulo entre la dirección de la magnetización y el eje-c. Como en el caso de los cristales cúbicos, al constante  $K_0$  se puede ignorar en la serie y si  $K_2$  es suficientemente pequeño entonces sólo  $K_1$  es importante y la dirección de mínima energía se da a lo largo del eje de anisotropía



cuando  $\theta=0$  o  $\theta=180^\circ$ , y la dirección difícil será normal a esta dirección. En la Figura 11 se muestra la curva de magnetización para el cobalto hcp cuando se aplica un campo en la dirección fácil [0001] y en una dirección difícil [1010] [76].

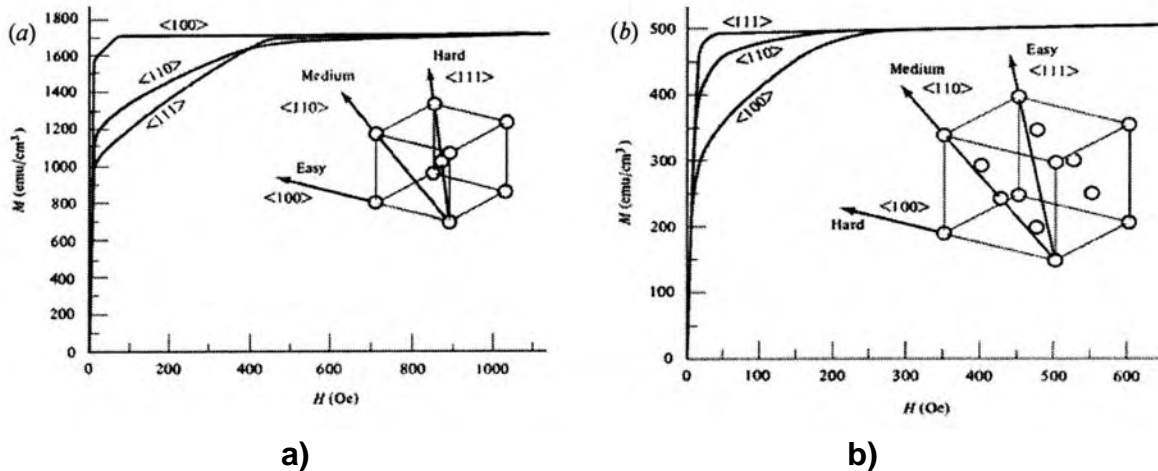


Figura 10 Curvas de magnetización para distintas direcciones en cristales simples de hierro y níquel [12].

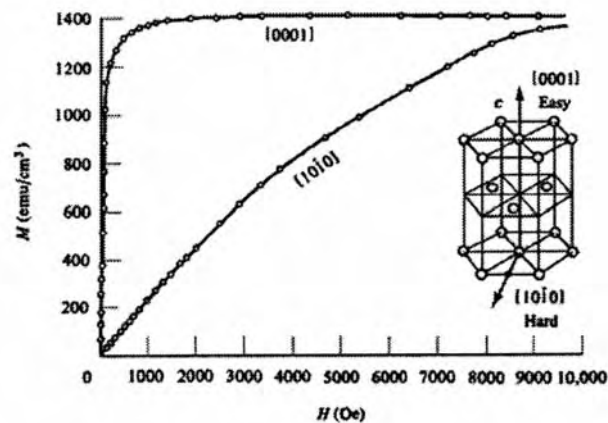


Figura 11. Curva de magnetización para el cobalto-hcp donde también se muestra su estructura cristalina y  $K$  es importante [76].

### Anisotropía de forma

La anisotropía de forma es de tipo macroscópico y está relacionada con la forma externa de la muestra, que nada tiene que ver con orientaciones cristalográficas y que, de hecho, se presenta también en materiales amorfos. La magnetización de un objeto esférico al aplicarle un campo magnético es

independiente de la orientación del campo aplicado. Sin embargo, cuando el objeto es de forma alargada es más fácil magnetizarlo a lo largo de su eje mayor que a lo largo de su eje más corto. Si una partícula ferromagnética en forma de barra se magnetiza aparecen polos opuestos en los extremos, las líneas de campo al conectar ambos polos crean un campo en el interior del material que es opuesto, este campo es contrario a la magnetización del material y es responsable de la energía magnetostática causante de la anisotropía de forma. Por tanto, el campo magnético dentro del material tiende a desmagnetizar al mismo y se conoce como campo desmagnetizador  $H_d$ . Formalmente se establece que el campo de desmagnetización actúa en la dirección opuesta al vector de magnetización  $M$  el cual lo crea y es proporcional a este, es decir:

$$H_d = -N_d M \quad 6)$$

donde  $N_d$  es el factor de desmagnetización.  $N_d$  depende de la forma del cuerpo y sólo puede ser calculado de forma exacta para un elipsoide donde la magnetización es uniforme a través de la muestra. La energía magnetostática  $E_D$  (erg/cm<sup>3</sup>) asociada con una dirección de magnetización particular se puede expresar como

$$E_D = \frac{1}{2} N_d M_s^2 \quad 7)$$

donde  $M_s$  es la magnetización a saturación del material (emu/cm<sup>3</sup>) y  $N_d$  es el factor de desmagnetización a lo largo de la dirección de magnetización.

Para un elipsoide general con  $c \geq b \geq a$ , donde  $a$ ,  $b$  y  $c$  son los semiejes del elipsoide, los factores de desmagnetización a lo largo de los semiejes son  $N_a$ ,  $N_b$  y  $N_c$ , respectivamente. Los factores de desmagnetización están relacionados por la expresión

$$N_a + N_b + N_c = 4\pi \quad 8)$$

Considerando las condiciones para un elipsoide donde  $c > a = b$  los factores de desmagnetización están dados por [65],

$$N_a = N_b \quad 9)$$

$$N_a = 4\pi \frac{m}{2(m^2 - 1)} x \left[ m - \frac{1}{2(m^2 - 1)^{1/2}} x \ln \left( \frac{m + (m^2 - 1)^{1/2}}{m - (m^2 - 1)^{1/2}} \right) \right] \quad 10)$$

$$N_c = 4\pi \frac{1}{m^2 - 1} x \left[ \frac{m}{2(m^2 - 1)^{1/2}} x \ln \left( \frac{m + (m^2 - 1)^{1/2}}{m - (m^2 - 1)^{1/2}} \right) - 1 \right] \quad 11)$$

Donde  $m=c/a$ ). Si ahora se establecen las condiciones para un cilindro donde  $c \gg a=b$  entonces los factores de desmagnetización se pueden aproximar a  $N_a=N_b \approx 2\pi$  y  $N_c \approx 0$ .

Es importante indicar que la anisotropía de forma existe como tal y está relacionada con la forma macroscópica de las muestras cuando éstas son suficientemente homogéneas para ello. Una película delgada con crecimiento columnar en la dirección normal al plano de la película, en el que las columnas no han percolado, puede presentar un eje fácil perpendicular al plano y ser debido precisamente a la anisotropía de forma de las columnas. Debe tenerse presente como criterio práctico que la anisotropía de forma es la que corresponde al volumen encerrado por la superficie en la que se forman los polos magnéticos con densidad  $\sigma=M \cdot n$ . En el caso de sólidos granulares formados por partículas nanométricas esféricas magnéticamente aisladas, la forma que condiciona el proceso de magnetización es la de las partículas y no la forma macroscópica de la muestra. En este caso, como en el del crecimiento en columnas, la geometría relevante para la magnetización es la de los volúmenes susceptibles de presentar polos. Cuando la muestra es magnéticamente homogénea, la superficie susceptible de presentar polos es exclusivamente la superficie de la muestra y, sólo en este caso, su forma macroscópica es la que influye en la energía de la magnetización.

### 1.2.3 Modelo de Stoner-Wolhfarth para un arreglo de nanoalambres

El modelo de Stoner-Wolhfarth describe de manera general las propiedades magnéticas de un sistema ideal (monodominio) con anisotropía uniaxial tal como podría considerarse a un arreglo de nanoalambres muy bien construidos. A continuación se describen los aspectos más generales de las curvas de magnetización que podrían presentar este tipo de sistemas.

El modelo de Stoner-Wolhfarth [76, 80] describe las curvas de magnetización de un material monodominio que posee anisotropía uniaxial, donde se considera que la magnetización al interior del material es homogénea y apunta en una sola dirección. La condición de anisotropía uniaxial implica que el sistema tiene sólo un eje fácil y uno difícil, los cuales son ortogonales entre sí. De manera general, la anisotropía uniaxial se puede atribuir a efectos de forma, a efectos magnetocristalinos o magnetoelásticos.

En el caso de una partícula que se encuentra sometida a un campo externo  $H$ , la energía de anisotropía uniaxial se puede escribir como:

$$E_K(M) = K_{ef} \sin^2 \theta \quad (12)$$

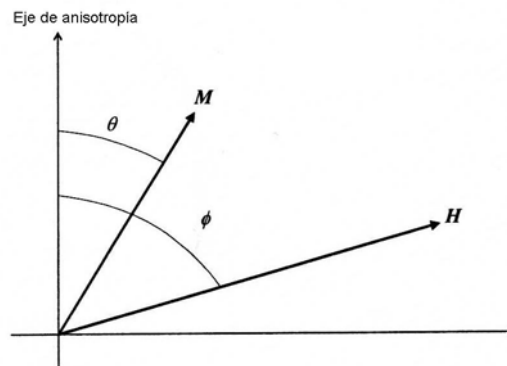
donde  $\theta$ , es el ángulo entre  $M$  y el eje de anisotropía, y  $K_{ef}$  es la constante de anisotropía efectiva, que corresponde a la superposición de todas las contribuciones uniaxiales presentes en el sistema.

Al aplicar un campo externo  $H$  a la partícula, la energía de interacción con este campo está dada por  $-\mathbf{M}\cdot\mathbf{H}$ . La densidad de energía, puede escribirse como la suma de la anisotropía total y la interacción con el campo externo  $H$  [80] como sigue

$$G(\theta, H) = -M_s H \cos(\varphi - \theta) + K_s \sin^2 \theta \quad (13)$$

donde  $M_s$  es la magnitud constante del vector de magnetización  $M$  y  $\varphi$  el ángulo entre  $H$  y el eje fácil de anisotropía (ver Figura 12)

Debido a la anisotropía uniaxial de la partícula, solo hay dos casos para los cuales es posible describir la curva de magnetización de manera exacta, a saber  $\varphi=0$  y  $\varphi=90^\circ$ , que corresponden al eje fácil y difícil, respectivamente. Para un ángulo diferente a estos dos casos, es necesario resolver el problema numéricamente.

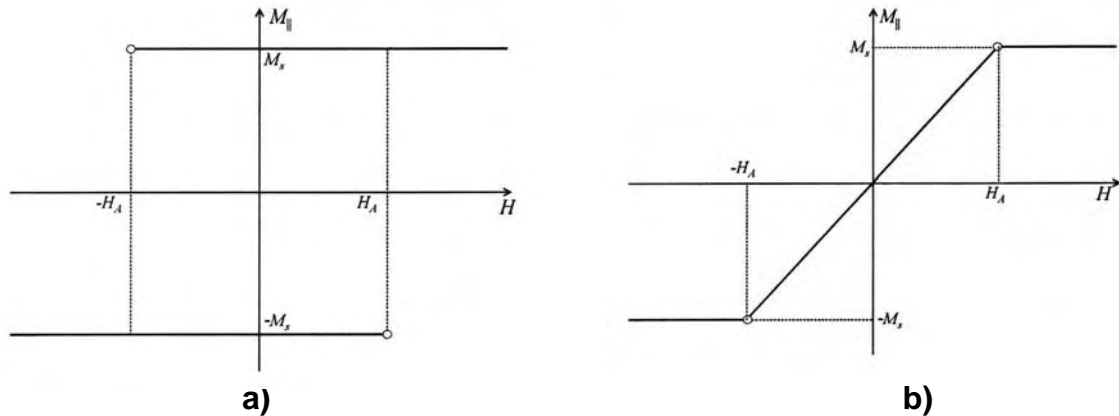


**Figura 12. Diagrama esquemático de la relación entre los ejes de anisotropía y los vectores  $M$  y  $H$ .**

La curva de magnetización para el caso en el que el campo externo se aplica paralelo al eje fácil está dado por [76]

$$M_{||} = \begin{cases} M_s & \text{si } H > -H_A \\ -M_s & \text{si } H < H_A \end{cases} \quad (14)$$

Por lo tanto,  $M_s$  y  $-M_s$  son los estados de magnetización correspondientes a los mínimos de energía. El salto de un estado a otro ocurre cuando la energía pasa por el punto de inflexión donde la magnetización cambia de la dirección  $\theta=0$  a  $\theta=90^\circ$  cuando el campo  $H$  decrece del valor  $-H_A$  y cambia de dirección  $\theta=90^\circ$  a  $\theta=0$  cuando  $H$  crece arriba de  $H_A$ . De esta manera se tiene que cuando el campo  $H$  es paralelo a la dirección fácil, sólo existe rotación irreversible de  $M$  cuando la orientación opuesta al campo se vuelve inestable. La curva de magnetización para este caso se muestra en la Figura 13b.



**Figura 13. Curva de magnetización con el campo aplicado en la dirección fácil a) y curva de magnetización de una partícula ideal uniaxial con el campo aplicado en la dirección difícil de anisotropía [76].**

Se puede apreciar en la Figura 13 que la remanencia  $M_r/M_s=1$  y que el campo coercitivo  $H_c$  es igual al campo de anisotropía. La descripción de la curva de magnetización para una partícula ideal representa un sistema biestable donde solamente dos estado de mínima energía son accesibles y presenta sólo rotaciones irreversibles de la magnetización.

En el caso en el que el campo externo  $H$  se aplica de forma paralela al eje difícil de anisotropía ( $\varphi=90^\circ$ ) la ecuación 11 se puede escribir como sigue

$$G_{\perp}(\theta, H) = M_s H \sin \theta + \frac{1}{2} (M_s H_A \sin^2 \theta) \quad (15)$$

donde la ecuación que describe la curva de magnetización está dado por

$$M_{||} = \begin{cases} -M_s & \text{si } H < -H_A \\ \frac{H}{H_A} M_s & \text{si } -H_A < H < H_A \\ M_s & \text{si } H > H_A \end{cases} \quad (16)$$

donde la curva de magnetización estaría representada cuando el campo se aplica en la dirección difícil de anisotropía como se ve en la Figura 13.

En este caso,  $M_s$  y  $-M_s$  son los estados de magnetización correspondientes a los mínimos de energía dados por  $\theta=90^\circ$  ( $H > H_A$ ) y  $\theta=270^\circ$  ( $H < -H_A$ ) respectivamente. En la Figura 13b se puede observar que la remanencia y el campo coercitivo de esta curva son iguales a cero; además de que el campo de saturación es igual al campo

de anisotropía indicando que la transición de  $M$  de un mínimo a otro es totalmente reversible dando una curva de magnetización sin histéresis.

#### 1.2.4 Contribuciones a la anisotropía magnética en nanoalambres ferromagnéticos

Si se considera que el campo de anisotropía solo depende de la anisotropía de forma entonces  $H_A=H_D=2\pi M_s$  y los ciclos de magnetización están enteramente definidos por este campo. Si existen otras contribuciones a la anisotropía, el modelo de la sección anterior se sigue cumpliendo siempre y cuando el sistema siga siendo uniaxial. Adicionalmente, este modelo se puede extender por superposición al caso de un sistema de muchas partículas no interactuantes. Sin embargo, debido al tipo de sistemas que se estudian en este trabajo se debe considerar la existencia de interacciones dipolares entre las partículas uniaxiales o en nuestro caso entre los nanoalambres.

El campo de interacción dipolar es creado por las mismas densidades de magnetización superficiales que dan origen a los campos de desmagnetización. La expresión del campo de desmagnetización de un cuerpo de geometría arbitraria es análogo al campo de interacción dipolar debido a la densidad de carga superficial del  $j$ -ésimo alambre sobre el  $i$ -ésimo alambre, pero dirigidos en sentidos opuestos. Ambos campos dependen de la forma, pero el campo de interacción dipolar además depende de las distancias entre los diferentes elementos que integran el sistema. Es posible obtener una aproximación para la expresión del campo de interacción dipolar en un arreglo de nanoalambres considerando tal arreglo en el estado de saturación magnética que es el equivalente a considerarlos monodominio. Ésta aproximación se basa en el cálculo de la energía total del sistema, la cual contiene por definición, los efectos de la anisotropía de forma así como los de la interacción dipolar [81]. Para desarrollar esta aproximación se supone un sistema de nanoalambres uniformemente magnetizados y dispuestos en una red, además se considera el parámetro de porosidad  $P$ , o fracción de llenado definida como la fracción ocupada por los poros, que da una medida de la distancia entre alambres y por lo tanto de la intensidad de la interacción dipolar. Como punto de partida, se consideran los casos límite que corresponden al de un alambre aislado ( $P=0$ ) y el caso en el que toda la superficie está llena ( $P=1$ ), lo cual corresponde a una película continua. De esta manera, la energía magnetostática total debe describir la transición entre los límites del un alambre aislado y la película delgada continua, tal y como se muestra en la siguiente expresión del campo magnetostático [76]

$$H_A=2\pi M_s-6\pi M_s P \quad (17)$$

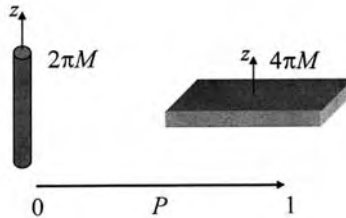
Donde el primer término corresponde a la anisotropía de forma, mientras que el segundo término debe corresponder al campo dipolar, el cual está expresado en función de la porosidad [81]

$$H_{dip}=6\pi M_s P \quad (18)$$

De las dos últimas expresiones se puede escribir el campo efectivo total que incluye la anisotropía de forma y la interacción dipolar como

$$H_{ef}=2\pi M_s(1-3P) \quad (19)$$

donde los casos límite quedan bien definidos, para  $P=0$ ,  $H_{ef}=2\pi M_s$  que corresponde al un solo alambre y para  $P=1$ ,  $H_{ef}=4\pi M_s$  le de una película delgada continua, ver Figura 14.



**Figura 14. Casos límite correspondientes a un alambre aislado ( $P=0$ ) y a una película delgada continua ( $P=1$ ).**

Un punto importante que hay que considerar acerca de la ecuación 17 es que está sujeta a varias restricciones, la primera es que sólo es válida cuando el estado magnético del sistema se encuentra en la saturación. Además el comportamiento lineal de  $H_A$ , y por tanto el de  $H_{dip}$  en función de  $P$ , sólo es válido para valores de  $P \leq 35\%$  [76], sin embargo independientemente de esto, el campo magnetostático tiene como cota superior el valor de  $2\pi M_s$  cuando  $P=1$ . El valor para el cual  $H_A$  es lineal en  $P$ , es aproximadamente igual al valor crítico de la porosidad para la cual la dirección de la magnetización cambia de paralelo a perpendicular con respecto al eje del arreglo de nanoalambres al aumentar o disminuir el valor de  $P$ . Esto trae consecuencias importantes, simplemente por el hecho de que no es posible tener un sistema de nanoalambres magnéticos como medio de grabado perpendicular en el que la porosidad sea mayor del 33%, ya que a este nivel de porosidad el momento magnético es paralelo al plano de la membrana [76].

En resumen, en la sección anterior se han visto dos contribuciones importantes al campo de anisotropía efectivo que están presentes en arreglos de nanoalambres, una debida a la forma ( $H_D=2\pi M_s$ ) y la otra a la interacción dipolar ( $H_{dip}=6\pi M_s P$ ). La siguiente contribución que toma importancia sobre todo cuando se trata de nanoalambres de cobalto es la anisotropía magnetocristalina. El cobalto, como ya se explicó en la sección 1.2.1 presenta dos fases cristalinas, la hcp y fcc las cuales se presentan en función de la acidez del electrolito, estas fases cristalinas influyen en las propiedades magnéticas de manera muy diferente [81]. Primero, la fase fcc del cobalto no aporta contribuciones magnetocristalinas a la anisotropía por lo tanto sólo es necesario analizar los dos casos en los que la fase hcp está presente: con el eje-c perpendicular (eje- $c_{\perp}$ ) y paralelo (eje- $c_{\parallel}$ ) al eje de los nanoalambres.

El caso más sencillo corresponde al eje-c paralelo al eje de los alambres. En el caso de un alambre policristalino cada grano tiene su eje-c alineado con el eje del cilindro, por tanto es fácil ver que la contribución magnetocristalina total no es más que la suma constructiva de la anisotropía magnetocristalina de cada grano. Si todos los granos están perfectamente orientados, se tiene el caso de un material policristalino texturado y la anisotropía total converge al valor conocido para el material monocristalino en bulto. En realidad, se sabe que no todos los granos tienen su eje-c alineados exactamente al eje del nanoalambre, sino que presentan una desviación. De tal manera que en promedio, la anisotropía magnetocristalina total es inferior a la del material en bulto.

Cuando el eje-c es perpendicular al eje del cilindro, el valor de la contribución magnetocristalina es difícil de predecir ya que se sabe que los nanoalambres están formados por columnas monocristalinas cada una con su respectivo eje-c apuntando perpendicularmente al eje del cilindro, pero con una distribución aleatoria del eje-c perpendicular entre los diferentes granos que forman el cilindro. Más aún, no hay control ni sobre el número de columnas (monocristalinas) ni de su longitud. A fin de acotar los límites superiores e inferiores a esta contribución, se puede considerar dos casos extremos, el primero de ellos sería el que corresponde a columnas cilíndricas monocristalinas que presentan una textura, es decir, todos los ejes-c son perpendiculares al eje del cilindro y paralelos entre ellos, lo cual equivale al nanoalambre monocristalino cuya contribución numérica en el límite superior es de 7-8 kOe. El límite inferior corresponde al caso en el que se tiene una distribución equiprobable de la orientación del eje-c entre los diferentes y numerosos granos. Al aplicar un campo magnético externo en una dirección arbitraria de manera perpendicular al eje de los nanoalambres se mide el promedio de la torca ejercida sobre cada eje-c<sub>⊥</sub> por cada nanoalambre del arreglo. Donde el valor promedio de la energía de anisotropía  $f$  se distribuye uniformemente en el plano x-y de la película y está dado por [76]

$$\left\langle f_K \left( \vec{m} \right) \right\rangle = \frac{K}{2} (1 + m_z^2) \quad (20)$$

donde la constante de anisotropía efectiva  $K_{\text{eff}}$  para el caso de la presencia del eje-c<sub>⊥</sub> es igual a la mitad del valor de la constante de anisotropía real  $K_A$  que corresponde al caso en el que no hay contribuciones magnetocristalinas, es decir

$$K_{\text{eff}} = \frac{K_A}{2} \quad (21)$$

De acuerdo a lo anterior, independientemente de que orientación promedio tenga el eje-c, paralela o perpendicular al eje del cilindro, se puede decir que la contribución magnetocristalina se considera como un valor promedio,  $\langle H_{\text{MC}} \rangle$ , la cual se superpone a la contribución magnetostática de forma positiva (eje-c<sub>||</sub>) o negativa (ejes-c<sub>⊥</sub>). Por lo tanto, el campo efectivo o total de anisotropía se puede escribir como

$$H_{\text{eff}} = 2\pi M_s (1-3P) \pm \langle H_{\text{MC}} \rangle \quad (22)$$



Esta expresión toma en cuenta los efectos de forma ( $2\pi M_s$ ), la interacción dipolar entre los nanoalambres ( $6\pi M_s P$ ) y la contribución magnetocristalina  $\pm \langle H_{MC} \rangle$ , cuyo signo depende de la orientación del eje-c. También con esta expresión es posible describir de manera correcta las principales propiedades magnéticas de un arreglo de nanoalambres. En el caso particular del cobalto, las tres diferentes configuraciones estructurales dan campos efectivos distintos, los cuales se pueden ver en la Tabla 2

**Tabla 2. Campo de anisotropía en función de las fases cristalinas del cobalto presentes en los arreglos de nanoalambres. Datos de la referencia 76.**

Estructura	$\langle H_{MC} \rangle$	$H_{eff}$
fcc	$\langle H_K \rangle = 0$	$2\pi M_s(1-3P)$
hcp <sub>⊥</sub>	$\langle H_K \rangle < 0$	$2\pi M_s(1-3P) - \langle H_K \rangle$
hcp <sub>∥</sub>	$\langle H_K \rangle > 0$	$2\pi M_s(1-3P) + \langle H_K \rangle$

### 1.2.5 Determinación del campo de anisotropía efectivo

Experimentalmente la determinación del campo de anisotropía corresponde a la evaluación de la anisotropía total, es decir a la superposición de todas las contribuciones presentes en el material. A continuación se describen dos técnicas para determinar el valor del campo efectivo de anisotropía en sistemas como los arreglos de nanoalambres, estas técnicas son la magnetometría y la resonancia ferromagnética (FMR).

#### *Mediciones de Magnetometría*

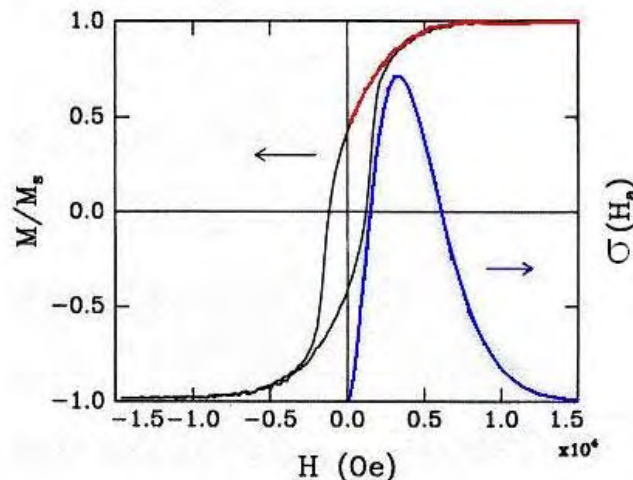
Este término abarca dos procedimientos para calcular lo que se conoce como distribución de campos de anisotropía, estos métodos llamados Distribución de Campos de Anisotropía (DCA,  $-H d^2m/dH^2$ ) y método del Punto Singular (DPS,  $d^2m/dH^2$ ) son ampliamente discutidos en la referencia [76] y consisten en obtener la segunda derivada de la curva de magnetización que se obtiene desde la saturación a la remanencia en función del campo aplicado en la dirección difícil en sistemas anisotrópicos de partículas uniaxiales. Considerando las observaciones hechas en ese trabajo de tesis, al comparar ambos métodos aplicados en arreglos de nanoalambres, se estableció que el método más adecuado era el de distribución de campos de anisotropía debido a que los campos efectivos obtenidos por este método eran bastante congruentes con la teoría y con los valores obtenidos por el método de resonancia ferromagnética.

La determinación de la distribución de campos de anisotropía (DCA) está dado por [83]

$$\sigma(H_a) = -H d^2m/dH^2 \quad (23)$$

donde  $m=M/M_s$ , es la magnetización reducida. Este método fue originalmente derivado para materiales amorfos ferromagnéticos [83] y se ha usado satisfactoriamente en sistemas policristalinos [84], en películas de CoCr para registro

perpendicular [85] y en partícula de ferrita de bario [86]. Las condiciones necesarias que se requieren para aplicar el método es que el sistema esté formado por partículas que presenten anisotropía uniaxial y alineadas entre si. De hecho, sólo bajo estas condiciones la segunda derivada, evaluada perpendicularmente a la dirección fácil, muestra una discontinuidad en el campo de anisotropía en cada partícula que permite que la rotación de la magnetización desde el eje fácil al eje difícil de origen a un punto de singularidad en las derivadas sucesivas de la magnetización con respecto al campo [85]. El máximo de la distribución representa el campo de anisotropía más probable del sistema y la función  $\sigma(H_a)$  no sólo depende de la anisotropía de las partículas individuales, debido a su estructura o forma, sino también de la presencia de las interacciones magnéticas y del grado de orientación; generalmente estos factores desvían el máximo de la distribución del campo de anisotropía a campos más bajos [85]. En la Figura 15 se muestra un ciclo de histéresis medido perpendicular a la dirección fácil de un sistema y su correspondiente curva  $\sigma(H_a)$ .



**Figura 15. Ciclo de histéresis medido perpendicular a la dirección de fácil magnetización con su correspondiente curva de distribución de campos de anisotropía ( $\sigma(H_a)$ ) [85].**

### *Resonancia ferromagnética*

La teoría clásica para la resonancia ferromagnética muestra que la frecuencia de resonancia ( $\omega_r$ ) es, en primera aproximación, función del campo interno total ( $H_{anis}$ ) (anisotropía magnética, intercambio, etc.) y el campo magnético estático aplicado ( $H_{ap}$ ) [87], esto es  $\omega_r = \gamma(H_{anis} + H_{ap})$  con  $\gamma = g\mu_B/\hbar$ . Una de las consecuencias más importantes de esta dependencia es que la frecuencia de resonancia, y de este modo las propiedades de absorción de microondas, se pueden controlar o modular en términos de los parámetros del material que definen los campos internos.

La resonancia en materiales ferromagnéticos a frecuencias de microondas toma en cuenta el momento magnético total de la muestra precesando alrededor de la dirección del campo magnético estático local a la frecuencia de Larmor. Cuando la frecuencia de precesión coincide con la frecuencia de un campo transversal de microondas ocurre una absorción de energía. El campo local al que ocurre la resonancia se denomina campo de resonancia, el cual depende de varios parámetros magnéticos.

La ecuación usada para describir la dinámica de la resonancia ferromagnética sin considerar el término de amortiguamiento es

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H}_T) \quad 24)$$

donde  $\vec{H}_T$  es el campo magnético efectivo que actúa sobre el material, este campo incluye al campo magnético aplicado y otros campos internos que contienen toda la información sobre la muestra; como el campo de desmagnetización, debido a la forma de la muestra, el campo de anisotropía y algún otro campo que pueda estar presente.  $\vec{M}$  es la magnetización y  $\gamma$  es una constante conocida como razón giromagnética.

Para un espécimen en forma de elipsoide el campo total se puede escribir como

$$\vec{H}_T = \vec{H}_{ap} + \vec{H}_1(t) - \mathbf{D} \cdot \vec{M} + \vec{H}_K \quad 25)$$

Donde  $\vec{H}_{ap}$  representa el campo magnético estático,  $\vec{H}_1(t)$  el campo alterno,  $-\mathbf{D} \cdot \vec{M}$  es el campo de desmagnetización y  $\vec{H}_K = -\mathbf{D}_K \cdot \vec{M}$  es el campo de anisotropía. Sin pérdida de generalidad, el campo estacionario se puede considerar que se aplica a lo largo del eje-z. Con el fin de encontrar una expresión para la frecuencia de resonancia se hacen las siguientes suposiciones. La primera es que el modulo del campo alterno es mucho menor a la magnitud del campo magnético aplicado. Por simplicidad, los ejes principales del elipsoide se hacen coincidir con los ejes de referencia y por tanto la expresión para el campo de desmagnetización  $\mathbf{D}$ , es un tensor diagonal. El campo de anisotropía dependerá de la simetría cristalina y la orientación de las direcciones fácil y difícil con respecto a los ejes coordenados.

La magnitud de la magnetización expresada como la suma de una componente estacionaria y otra alterna se ajusta a la magnetización de saturación  $M_s$ . Se estipula que (i) la anisotropía de forma y la cristalina no son relevantes, (ii) las direcciones fáciles de estas anisotropías se alinean a lo largo de la dirección  $-z$ , o (iii) la dirección dura o intermedias se alinean a lo largo de la dirección  $-z$  y el campo aplicado es igual o más grande que el campo de anisotropía, la magnetización  $\vec{M}_s$ , en primera aproximación estará alineada a lo largo de la dirección del campo estacionario  $H$ . Por tanto,  $d\vec{M}_s/dt = 0 = \gamma \vec{M}_s \times \vec{H}$  si  $|\vec{H}_1(t)| \ll |\vec{H}_{ap}|$ .

La frecuencia de resonancia ferromagnética bajo el campo aplicado  $\vec{H}_{ap}$  estará dada por [88]:

$$\omega_r = \gamma \left( \{H_{ap} + (D_y + D_{Ky} - D_z - D_{Kz})M_s\} \{H_{ap} + (D_x + D_{Kx} - D_z - D_{Kz})M_s\} \right)^{1/2} \quad 26)$$

donde  $D_x$ ,  $D_y$  y  $D_z$  son los coeficientes de desmagnetización a lo largo de cada uno de los ejes coordenados, de manera similar los  $D_{Kx}$ ,  $D_{Ky}$  y  $D_{Kz}$  son las componentes del tensor diagonal  $\mathbf{D}_K$ ,  $\omega_r=2\pi\nu$  es la frecuencia y  $\gamma=g\mu_B/\hbar$ . Suponiendo que se puede ignorar la anisotropía cristalina por ser pequeña comparada con la de forma y si la dirección del eje z coincide con la del campo aplicado la igualdad de la ecuación 26 se reduce a las siguientes expresiones de acuerdo a la geometría de la muestra.

A) Para un disco plano, con H en el plano del espécimen,  $D_x=4\pi$ ,  $D_y=D_z=0$

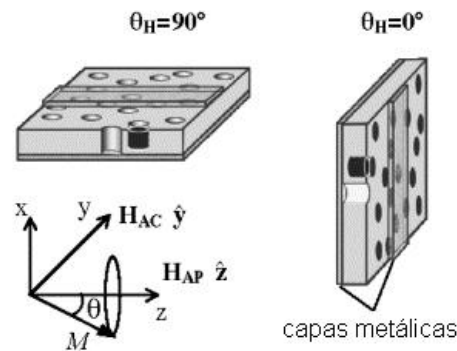
$$\omega_r=\gamma(\{H_{ap}\}\{H_{ap}+4\pi M_s\})^{1/2} \quad (27)$$

Para el campo estático aplicado perpendicular al plano de la muestra

$$\omega_0=\gamma(H_{ap}-4\pi M_s) \quad (28)$$

B) Para un cilindro largo circular con el campo H aplicado a lo largo del eje de simetría,  $D_x=D_y=2\pi$ ,  $D_z=0$

$$\omega_0=\gamma(H_{ap}+2\pi M_s) \quad (29)$$



**Figura 16. Microcinta usando membranas de AAP. Sistema coordenado para establecer la dirección del campo aplicado ( $H_{AP}$ ) con respecto al eje de los nanoalambres [89]**

De manera experimental la respuesta de un material a un campo de microondas se obtiene mediante dos configuraciones; una en la que la muestra esta sometida a un campo de microondas de frecuencia fija que es perpendicular al campo magnético aplicado cuya magnitud varía. A cada valor de campo, se absorbe cierta energía y cuando la condición de resonancia se establece se obtiene un máximo de absorción a un campo magnético llamado campo de resonancia. La otra configuración experimental consiste en mantener el campo magnético aplicado a un valor fijo y variar la frecuencia del campo de microondas para obtener la frecuencia a la cual ocurre la resonancia. En ambas configuraciones se supone que la muestra se encuentra en estado saturado en la dirección en al que se aplica el campo aplicado.

El estudio de las propiedades dinámicas a frecuencia de microondas de nanoalambres ferromagnéticos se ha llevado a cabo en membranas porosas en las que se ha empleado una configuración experimental que consiste de una línea de transmisión tipo microcinta usando la membrana porosa como sustrato [89] ver Figura 16. En esta configuración, el campo estático  $H_{ap}$  y el campo de microondas  $H_{ac}$  se aplican uno perpendicular al otro, y durante el experimento el campo  $H_{ap}$  se aplica a lo largo del eje de los nanoalambres.

Si la anisotropía magnetocristalina es muy pequeña comparada con la anisotropía de forma, como sucede en materiales como el Ni y aleaciones Ni/Fe, la ecuación 29 resulta apropiada para el ajuste de los valores que se obtienen al graficar frecuencias de resonancia contra campos de resonancia; donde la pendiente de la línea lleva al cálculo de la razón giromagnética y al factor de Landé y la intersección con el eje de la abscisas a  $H_{ap}=0$  da el valor de la magnetización a saturación  $M_s$  del material. Las graficas que se muestran en la Figura 17 se reportan en la referencia [90]. Si por el contrario, la anisotropía magnetocristalina es relevante como ocurre con el cobalto-hcp que presenta una alta anisotropía uniaxial a lo largo de su eje-c, la frecuencia de resonancia está dada por:

$$\omega_r = \gamma \left( (H_{ap} - H_{an} + 2\pi M_s)(H_{ap} + 2\pi M_s) \right)^{1/2} \quad 30)$$

donde  $H_{an}$  es el campo de anisotropía magnetocristalina. Aquí el campo efectivo contiene al campo aplicado ( $H_{ap}$ ) al que ocurre la resonancia, el campo de desmagnetización ( $2\pi M_s$ ) y el campo de anisotropía ( $H_{an}$ ) cuando el eje-c está alineado perpendicularmente al eje de los nanoalambres [91].

Adicionalmente, en una serie de trabajos [89,92-94] se muestra que la frecuencia de resonancia también depende de la densidad de empaquetamiento del arreglo de los nanoalambres, debido a que al incrementarse la densidad de los nanoalambres aumenta la interacción dipolar entre ellos. De esta forma es posible obtener sistemas cuya anisotropía efectiva puede variar desde alambres aislados con el eje fácil paralelo al eje de los mismos, hasta sistemas en los cuales el eje fácil es perpendicular.

Los efectos del acoplamiento dipolar se pueden tomar en cuenta al incluir un campo de anisotropía uniaxial adicional  $H_u$  el cual favorece un eje fácil perpendicular a los nanoalambres. El campo de anisotropía efectivo es entonces  $H_{ef} = 2\pi M_s - H_u$  ( $H_u > 0$ ), donde se ha visto que  $H_u$  aumenta casi linealmente con la porosidad  $P$  que es una medida de la densidad de empaquetamiento y está dado por  $P = 2\pi / \sqrt{3} (D_p / D_c)^2$ , para el caso del arreglo hexagonal de poros de las plantillas de alúmina porosa, donde  $D_p$  es el diámetro de poro y  $D_c$  el diámetro celda.

La dependencia lineal del acoplamiento dipolar con  $P$  se deriva de una aproximación fenomenológica de campo medio [76]. Al disminuir la separación entre nanoalambres (aumentar  $P$ ) estos empiezan a interactuar vía su campo de fuga dipolar el cual se suma a la torca de restauración de los nanoalambres individuales, cambiando así la frecuencia de resonancia. Además del campo de auto

desmagnetización  $2\pi M_s$ , habrá dos contribuciones adicionales a la torca de restauración las cuales son proporcionales a  $P$ . Primero, los cambios sobre la superficie de los nanoalambres cilíndricos producen un campo dipolar el cual se opone al campo de auto desmagnetización y se puede escribir en la forma  $-2\pi M_s P$ . Segundo, las cargas en los extremos opuestos del nanoalambre dan origen a un campo de interacción de  $-4\pi M_s P$ . Combinando las dos contribuciones con la anisotropía de forma, el campo magnético neto lleva a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} H_{ef} &= 2\pi M_s - 2\pi M_s P - 4\pi M_s P \\ &= 2\pi M_s (1 - 3P) \end{aligned} \quad (31)$$

De esta ecuación, el límite de nanoalambres aislados se obtiene para cuando  $P \rightarrow 0$ , mientras que el límite para una película continua se da cuando  $P \rightarrow 1$ . Esta expresión sólo es válida en el estado de saturación, como ya se vio en la sección anterior (1.2.4).

Para el caso de los nanoalambres de cobalto el campo de anisotropía efectivo contiene al campo magnetostático, el de anisotropía de forma, el del factor de llenado,  $P$ , y el término del campo de desmagnetización.

$$H_{ef} = H_{an} + 2\pi M_s (1 - 3P) \quad (32)$$

Al considerar la dirección del eje- $c$  y por tanto de la dirección de la anisotropía magnetocristalina se obtienen las siguientes expresiones para las condiciones de resonancia ferromagnética donde el campo magnético se aplica paralelo al eje de los nanoalambres de cobalto [95].

1) eje- $c$  paralelo al eje de los alambres ( $H_a > 0$ )

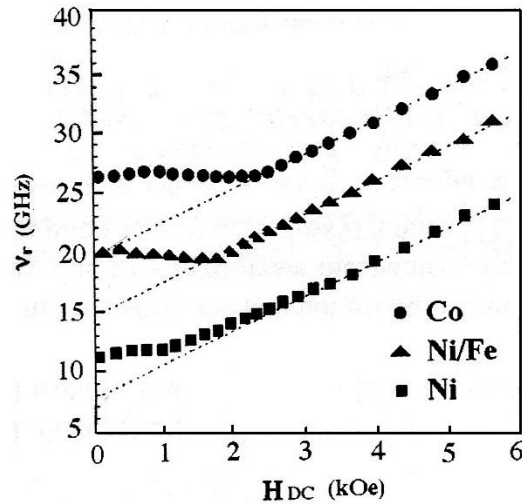
$$\omega_r / \gamma = H_{ap} + 2\pi M_s (1 - 3P) + H_{an} \quad (33)$$

2) eje- $c$  perpendicular al eje de los alambre ( $H_a < 0$ )

$$(\omega_r / \gamma)^2 = [H_{ap} + 2\pi M_s (1 - 3P) + H_{an}] X [H_{ap} + 2\pi M_s (1 - 3P)] \quad (34)$$

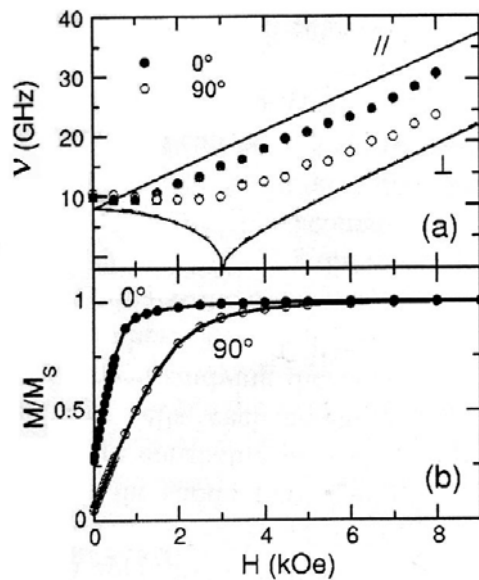
Otro aspecto interesante de la resonancia ferromagnética a las frecuencias de microondas en los nanoalambres, es que debido a su anisotropía de forma estos sistemas presentan un fuerte pico de absorción en ausencia de campo aplicado. Además, se ha observado que esta resonancia es independiente del diámetro y densidad de los nanoalambres, así como también de la historia magnética. Tal valor sólo depende del material a través de la magnetización a saturación y de la razón giromagnética, que está dada por [94]

$$\omega_r = \gamma 2\pi M_s \quad (35)$$



**Figura 17. Curvas de frecuencia de resonancia en función del campo aplicado para tres diferentes tipos de nanoalambres [92]. Las líneas punteadas corresponden al ajuste de las ecuaciones 29 (Ni, Ni/Fe) y 33 (Co).**

Por último, como se puede observar en las graficas de la Figura 17, las curvas de absorción al graficar  $\omega_r$  contra  $H_{DC}$  para los diferentes materiales, existe una región de campo por debajo de un campo crítico donde dejan de cumplirse las ecuaciones anteriores y el comportamiento deja de ser lineal. El valor de este campo crítico parece estar relacionado con el campo al cual el arreglo de nanoalambres deja de estar saturado como se muestran en la Figura 18 para un arreglo de nanoalambres de níquel [92, 96]. En la Figura 18 a) se muestra la frecuencia de resonancia medida como función de la intensidad del campo aplicado en dos direcciones, a  $0^\circ$  y  $90^\circ$  respecto al eje de los nanoalambres y en líneas sólidas se muestra la dispersión teórica del campo de resonancia de cilindros aislados con el campo aplicado paralelo y perpendicular al eje de los mismos. En la Figura 18 b) se muestra el ciclo de histéresis correspondiente con el campo aplicado paralelo (círculos llenos) y perpendicular (círculos vacíos) al eje de los nanoalambres. Como se estableció previamente, independientemente de la dirección en la que se aplica el campo, por debajo del campo de saturación la frecuencia de resonancia muestra un comportamiento que difiere del esperado para los modos uniformes de la frecuencia de precesión. Estas diferencias son el resultado de que el sistema deja de comportarse como monodominio por abajo del campo de saturación y el comportamiento lineal se pierde. Para el campo aplicado perpendicular al eje de los nanoalambres, teóricamente se espera un mínimo (frecuencia 0) cuando el campo aplicado es igual al campo efectivo de anisotropía, este mínimo no se observa de manera clara en los datos experimentales debido a un pequeño desalineamiento inherente entre el campo aplicado y el eje de los nanoalambres, tal como lo explican los mismos autores [92].



**Figura 18. Mediciones en nanoalambres de níquel de 105 nm de diámetro y porosidad de 12-15 %. (a) relación de dispersión y (b) ciclo de histéresis normalizado [92].**

En la actualidad existen pocos trabajos relacionados al estudio de la respuesta en microondas en sistemas de nanoalambres fuera del estado saturado. De hecho cuando se obtienen espectros de absorción de microondas en función del campo aplicado a lo largo del eje de los nanoalambres se observan picos de absorción en la región llamada de campo bajo. Este comportamiento se ha atribuido a modos de resonancia adicionales del material bulto llamados modos de onda de espín de superficie [97]. Otra hipótesis que se ha planteado es que la señal a campo bajo proviene de la precesión de los espines que permanecen longitudinales en el estado de no saturación de los nanoalambres [96]. La interpretación de las señales que se obtienen en esta zona llamada de campo bajo son un tema de actualidad y su estudio requiere de establecer por un lado la configuración de los campos en los experimentos llevados a cabo por medio de la utilización de una microcinta o realizados en cavidad, para comprender mejor los fenómeno involucrados en la absorción de microondas en condiciones fuera de la saturación.

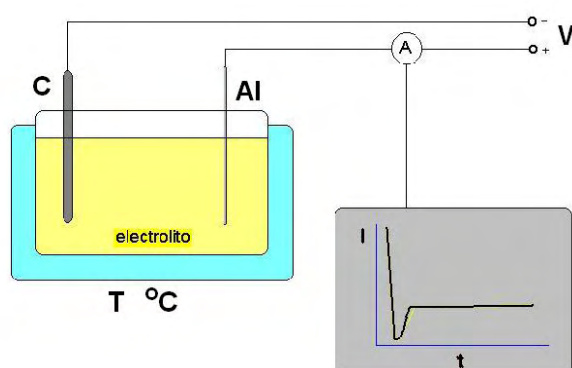


## CAPÍTULO II METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1 CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS DE ALÚMINA ANÓDICA POROSA

#### 2.1.1 Anodizado electroquímico del aluminio

El método más ampliamente usado para la formación de superficies de óxido poroso sobre aluminio es la polarización anódica del metal en electrolitos acuosos. La celda electroquímica se forma con una placa de aluminio conectada al polo positivo de una fuente de poder y una placa de grafito como contra electrodo. Ambos electrodos se introducen en un baño electrolítico a temperatura controlada. El tipo y concentración del electrolito, así como la temperatura definen intervalos de trabajo para el voltaje DC aplicado a la celda, como ya se mencionó en el capítulo anterior. En la Figura 19 se muestra el arreglo experimental.



**Figura 19. Esquema experimental de la celda electrolítica para el anodizado del aluminio**

La placa de aluminio de alta pureza (99.999%) se somete a un tratamiento estandarizado para su limpieza y acabado a espejo que garantiza la uniformidad de la superficie de las muestras antes de colocarlas en la celda electroquímica. En la Tabla 3 se dan las condiciones y secuencia del tratamiento previo al anodizado y las condiciones para el anodizado de tres tipos de alúmina anódica porosa.

El recocido de las piezas se realiza con el fin de liberar los esfuerzos mecánicos generados durante el corte y prensado de las placas de aluminio. Con el pulido mecánico se da un primer acabado uniforme y plano, disminuyendo la rugosidad de la superficie de 34.5 nm a 14 nm. La limpieza con el carbonato de sodio retira la película de óxido nativo formado sobre el aluminio. Las placas se enjuagan en agua tridestilada por 15 minutos y se secan muy bien antes del electropulido. Con este último paso la rugosidad de la superficie alcanza valores típicos de 1.5 nm [98]. La rugosidad se midió a partir del software del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, Auto Probe CP, Park Company) en modo contacto. Usando un ultralever ( $\text{Si}_3\text{Ni}_4$  tip) con una constante de fuerza de 0.4 N/m.

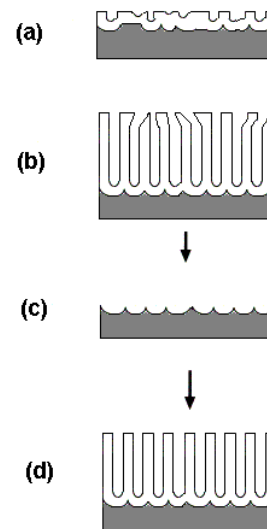
Para el anodizado del aluminio se eligen como electrolitos disoluciones acuosas de los ácidos de la Tabla 3 y los parámetros de voltaje de anodizado

adecuados para cada tipo de alúmina, la celda electrolítica se mantiene a temperatura constante de 10 °C y 3 °C, según corresponda. Las películas de óxido de aluminio anódico poroso se denominan alúminas anódicas porosas sulfúricas (AAP-sul), oxálicas (AAP-oxál) o fosfóricas (AAP-fos) dependiendo del tipo de ácido donde se formaron. El espesor de las películas se controla con el tiempo de anodizado. Aunque los parámetros elegidos para el anodizado ya aseguran cierto crecimiento regular de los poros en la película de óxido (Tabla 3), sobre todo para tiempos de crecimiento prolongados, siempre es necesario realizar el proceso llamado *anodizado de dos pasos* para mejorar el ordenamiento desde las primeras etapas de crecimiento de la película. Este proceso consiste de un primer anodizado con tiempos prolongados de 6 horas después de lo cual se disuelve la película formada, colocando la muestra en una solución donde se mezclan 6% en peso de ácido fosfórico y 1.8 % en peso de ácido crómico calentada a 60 °C. El tiempo de disolución de la película en el ácido fosfocrómico debe ser al menos igual al del primer anodizado. Después de este primer anodizado y eliminación de la película porosa, la superficie del aluminio queda marcada con las concavidades de la base de las celdas del óxido de aluminio de la primera etapa. Luego, la placa de aluminio se vuelve a anodizar bajo las mismas condiciones, pero en este caso las marcas dejadas en el proceso anterior sirven como zonas de nucleación para el crecimiento de los poros en esta segunda película de óxido anódico. En la Figura 20 se esquematiza el proceso descrito arriba.

**Tabla 3 Pretratamiento y electropulido del aluminio. Anodizado del aluminio**

<b>Etapas</b>	<b>Condiciones</b>
Corte de las láminas de aluminio de 100x100x0.25 mm	Cortes de 10x25 mm o 20x30 mm
Prensado de la piezas	Prensa hidráulica 30000 kPa
Recocido de la piezas	480 °C en aire estático por 2 horas enfriadas lentamente hasta temperatura ambiente
Pulido mecánico	Polvos de alúmina de 5, 1 y 0.3 μm
Limpieza	Solución de carbonato de sodio 0.25 M a 80 °C por 3 minutos Solución de ácido nítrico 35 % en peso a temperatura ambiente por 20 s
Electropulido	Solución de etanol y ácido perclórico 5/1 en volumen a 13 °C con un voltaje de 18 V por 1 o 2 minutos
Anodizado	Ácido sulfúrico 0.3M, 20 V, 10 °C, t <sub>a</sub> =6 horas Ácido oxálico 0.3M, 40 V, 10 °C, t <sub>a</sub> =6 horas Ácido fosfórico 0.4 M, 120 V, 3 °C, t <sub>a</sub> =6 horas

**Figura 20. Proceso de anodizado de dos pasos.**  
**(a)** Al inicio, la generación de los poros es al azar sobre la superficie del aluminio. **(b)** Después de un tiempo prolongado se obtiene un ordenamiento si las condiciones experimentales así lo permiten. **(c)** Al disolver la película inicialmente crecida la base de las celdas dejan marcada la superficie del aluminio. **(d)** En el segundo anodizado; las concavidades anteriores sirven de puntos de nucleación para la generación de los poros en la nueva película de alúmina.



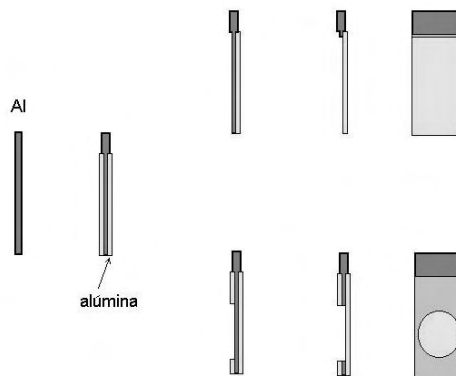
## 2.1.2 Preparación de películas y membranas de alúmina porosa

### A) Desprendimiento de la película de AAP

Dado el proceso de crecimiento, la película de óxido de aluminio poroso se encuentra íntimamente adherida al sustrato de aluminio, esto tiene varios inconvenientes para aplicaciones o estudios que lleven algún tratamiento térmico que supere el punto de fusión del aluminio. Para superar este obstáculo se desprende la película de óxido poroso del sustrato de aluminio. En la literatura se menciona la utilización del cloruro mercuríco para atacar el aluminio, sin embargo, esto resulta a veces poco efectivo y muy contaminante. Otra forma es ir reduciendo por etapas el voltaje de anodizado para obtener una capa barrera de óxido interfacial que tiene una red de poros mucho más pequeños. Esta capa altamente porosa al ponerla en contacto con una disolución ácida se disuelve fácilmente desprendiendo la película porosa de óxido del sustrato de aluminio [99], el inconveniente es que, si la superficie del aluminio no es completamente uniforme en un intervalo de varias micras el desprendimiento de la película de óxido no se lleva a cabo de forma completa. Para salvar estos problemas se desarrolla una metodología propia para desprender la película de óxido de forma sencilla sin importar la superficie a tratar.

La disposición experimental de la celda electroquímica permite anodizar ambas caras de la placa de aluminio; es por esto que para disolver el sustrato metálico primero se debe disolver la película de óxido de la cara opuesta a la que se va a utilizar. Para este propósito se emplea una disolución 2.5 M de hidróxido de sodio a temperatura ambiente. El ataque se puede hacer en una zona definida o sobre toda la superficie de la placa. Una vez que se tiene expuesto el aluminio metálico, se conecta como ánodo dentro de una celda electroquímica que contiene una solución al 20 % en peso de ácido clorhídrico. Como contraelectrodo se utiliza una placa de grafito y se aplica un potencial entre 1 y 5 V, a temperatura ambiente.

El potencial aplicado a la placa de aluminio acelera la reacción del ácido clorhídrico y disuelve al aluminio sin atacar la película de alúmina porosa. Los restos de aluminio que pudieran quedar sobre la superficie que se desea sin metal se disuelven mediante un ataque químico de una disolución de ácido clorhídrico y cloruro de cobre. En la Figura 21 se muestra las dos disposiciones de película desprendida total o parcialmente. Las películas de AAP en las que se conserva parte de la placa de aluminio como soporte son las más adecuadas para facilitar su manejo y sostenerlas en los porta muestras de los equipos de análisis, ya que las películas no soportadas son bastante frágiles.



**Figura 21. Películas de alúmina anódica porosa desprendidas total o parcialmente.**

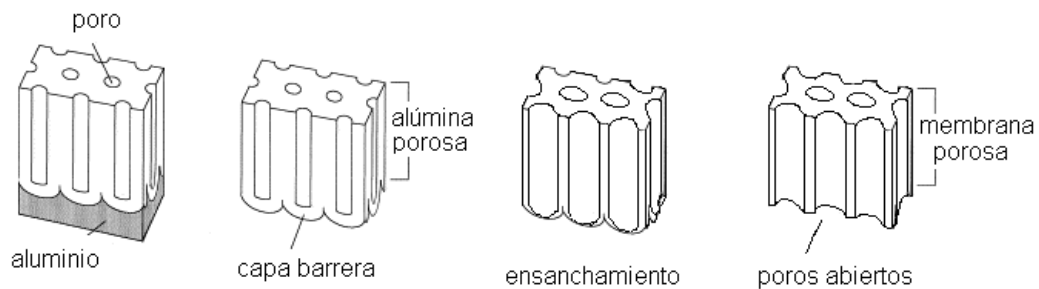
### **B) Ensanchamiento de poros**

Una vez que se forma la película de AAP el diámetro de los poros queda definido por las condiciones del anodizado (voltaje de trabajo, temperatura y concentración del electrolito). Sin embargo, se puede modificar posteriormente el diámetro de los poros haciendo un ataque químico con una disolución de 0.5 M de ácido fosfórico, a temperaturas y tiempos variables, dependiendo de la naturaleza de la alúmina porosa que se va a tratar. En nuestro caso para alúminas AAP-oxálicas se requieren de 25 a 30 minutos a una temperatura de 35 °C. Este proceso disuelve la pared de los poros de forma preferencial, haciendo que el diámetro de los mismos se vea aumentado al eliminar material de la pared del poro en forma radial. Puesto que esta eliminación de material también se lleva a cabo en el fondo de los poros, se consigue así mismo disolver la capa barrera. Esto último sirve para formar membranas de alúmina porosa, que no son otra cosa que la misma película de alúmina pero con los poros abiertos por ambos lados, Figura 22.

### **C) Reducción del espesor de la capa barrera por medio de potencial**

Con el proceso anterior se puede reducir o eliminar completamente la capa barrera, pero afectando el diámetro inicial de los poros. Un procedimiento alternativo para reducir sólo el espesor de la capa barrera consiste en reducir el voltaje de anodizado al final de la etapa de crecimiento de la película porosa. Este proceso no

altera las dimensiones de las paredes de los poros y su efecto sólo se localiza en la base de los poros. El voltaje de anodizado se reduce por etapas restando el 10% del valor inmediato anterior de voltaje. El tiempo que se toma para disminuir el voltaje del siguiente escalón está dado por el momento en el que se vuelve a alcanzar un estado estacionario en la corriente consumida en el circuito eléctrico de la celda electroquímica. Este intervalo de tiempo depende del voltaje de anodizado, del tipo y concentración del electrolito y la temperatura del baño electroquímico. Además, para conservar las propiedades aislantes de la capa barrera con el sustrato de aluminio, el voltaje final no debe pasar de cierto valor mínimo adecuado para obtener un espesor de capa barrera de alrededor de 18 nm [100]. En la Figura 23 se muestra un esquema del proceso.



**Figura. 22. Formación de membranas de alúmina anódica porosa. Se elimina el aluminio metálico y mediante un ataque químico se disuelve la capa barrera.**

El procedimiento anterior, también permite hacer membranas al adelgazar al extremo la capa barrera reduciendo el voltaje de anodizado hasta cero. Los restos de la capa barrera se eliminan con un ligero ensanchamiento permitiendo el contacto directo con el aluminio.



**Figura 23. Capa barrera adelgazada por la técnica de secuencia de reducción de voltaje. El diámetro de los poros se conserva con este proceso.**

### 2.1.3 Caracterización de las alúminas porosas

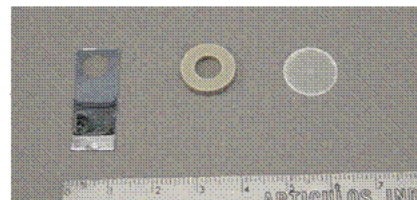
#### Análisis térmico

En este trabajo se utilizó un analizador térmico simultáneo NETZSCH modelo STA 449 Jupiter® que permite determinar en una sola corrida los cambios de masa y las transformaciones energéticas (este equipo se encuentra actualmente en la Facultad de Ciencias UNAM). Las muestras se preparan a partir de películas de AAP crecidas por 10 horas de anodizado, se desprenden del aluminio y se muelen en un mortero de ágata. El polvo de AAP se introduce al analizador térmico y se calcina hasta los 1450 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La medición se lleva a cabo en una atmósfera de aire con un flujo de 50 mL/min. Se emplea un crisol de alúmina con tapa y la cantidad de muestra es de 20 mg. La adquisición y evaluación de datos, así como el control instrumental, se realiza usando un paquete de software STA-MS MS-Windows™ [110]. El software permite calcular la velocidad de los cambios de masa, escalones de pérdidas de masa, máximos de temperatura, integración de las áreas de picos, etc..

#### Espectroscopía infrarroja

Los espectros infrarrojos de la película de AAP se obtienen con un espectrofotómetro Nicolet-5SX FT-IR que usa un detector TGS con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> (este equipo se encuentra en el Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del CCADET-UNAM). Las muestras se preparan creciendo películas de AAP por 3 horas. Las películas que se calcinan por debajo de los 600 °C se desprenden parcialmente del sustrato de aluminio permitiendo un área expuesta de alrededor de 0.5 cm de diámetro. Las películas que se calcinan a mayores temperaturas se desprenden completamente y se colocan en un soporte de alúmina refractaria en forma de anillo (Figura 24). El espesor de la película es de alrededor de 50 μm que permite obtener una buena señal por arriba de los 1000 cm<sup>-1</sup>, región de gran interés como se verá más adelante. Para la zona de las bandas de absorción de las vibraciones Al-O se emplea la técnica estándar de pastillas de KBr moliendo una cantidad de muestra 1/100 en bromuro de potasio para fabricar una pastilla transparente y obtener un espectro por transmisión.

**Figura 24. Preparación de las muestras de AAP. a) Soportada parcialmente en el sustrato de aluminio. b) Soportada en un anillo de alúmina refractaria, o bien, c) preparada como pastilla de KBr.**

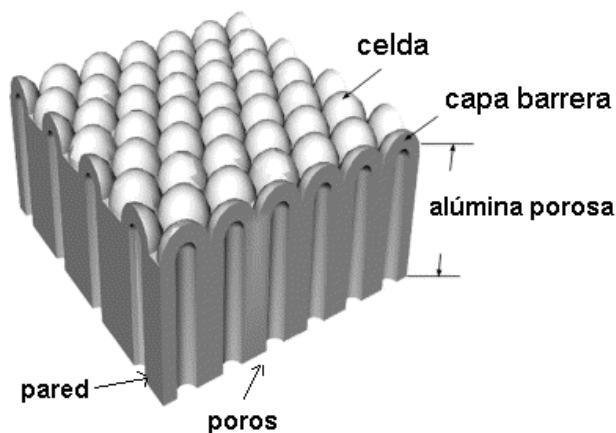


#### Difractogramas de rayos-X

Los difractogramas de rayos-X se obtienen con un equipo Siemens D500 a una velocidad de 2° 2θ/min, usando la radiación K<sub>α</sub> del Cu y operando a un voltaje de 30 kV (equipo del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM). Para obtener la cantidad necesaria de AAP se anodizan varias placas de aluminio, se desprenden las películas porosas y se muelen en un mortero de ágata.

### **Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de la capa porosa y la capa barrera**

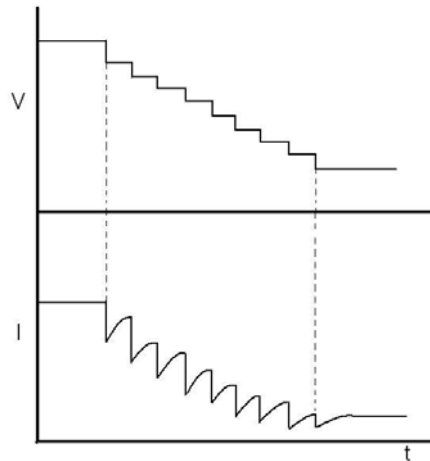
Las imágenes se tomaron con un JEOL JSM-5600LV Scanning Electron Microscope (equipo del Instituto de Física- UNAM). Las muestras se recubren con oro para hacerlas conductoras, se le llama capa porosa (CP) a la vista superior de la película de AAP y capa barrera (CB) a la vista de la base de los poros que está expuesta al disolver el sustrato de aluminio (ver Figura 25).



**Figura 25. Aspectos estructurales de la AAP. Se muestra el arreglo de la capa barrera al retirar el aluminio metálico.**

## **2.2. CRECIMIENTO DE NANOALAMBRES METÁLICOS MAGNÉTICOS**

El espesor de la capa barrera en las alúminas anódicas porosas dependen directamente del voltaje de anodizado, que se encuentra reportado en la literatura como una razón de 1-1.2 nm/V [100]. El proceso de reducir la capa barrera disminuyendo el potencial al final de la etapa de crecimiento de la alúmina porosa permite conservar las dimensiones de las paredes de los poros y su efecto sólo se encuentra localizado en la base de los poros. La secuencia de reducción de voltaje se puede llevar a cabo en etapas restando el 10% del valor inmediato anterior de voltaje. En la Figura 26 se muestra una gráfica representativa de voltaje y corriente contra tiempo registrada durante el curso del proceso de la secuencia de reducción de voltaje. El cambio en la corriente se debe a que al disminuir el voltaje decrece la fuerza del campo eléctrico a través de la capa barrera [101] y en respuesta a esta caída, la corriente anódica cae, retardando la razón de crecimiento de la película. La disolución química localizada en la base de los poros adelgaza la capa barrera y cuando el adelgazamiento continúa, la fuerza del campo eléctrico aumenta progresivamente y la corriente se recupera a un nuevo valor de estado estacionario, característico del nuevo espesor de la capa barrera formada. El tiempo que se requiere para alcanzar cada estado estacionario, depende del voltaje previo de anodizado, del tipo y concentración del electrolito y la temperatura del baño electroquímico.



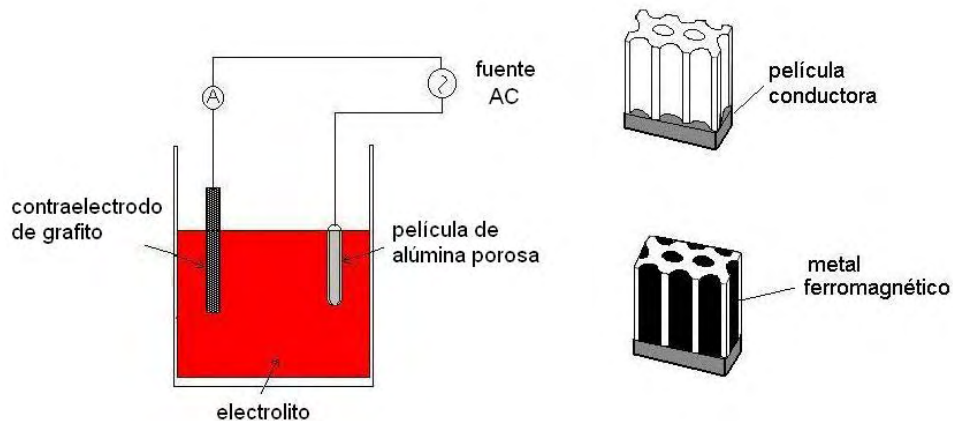
**Figura 26 Gráfica esquemática de voltaje (V) y corriente (I) contra tiempo durante el proceso de reducción de voltaje para reducir el espesor de la capa barrera.**

En la Figura 26 se muestra un esquema del proceso de adelgazamiento de la capa barrera. Al disminuir el voltaje se establecen nuevas condiciones de crecimiento y se forman poros cada vez más pequeños con un espesor de capa barrera menor. Por tanto, el diámetro de poro inicial se conserva a todo lo largo de la etapa de crecimiento y al final sólo se tendrán poros más pequeños con un espesor de capa barrera adecuado para el depósito de metales por corriente AC.

### **2.2.1 Depósito electroquímico de nanoalambres**

En la Figura 27 se muestra el esquema general de la celda electroquímica de dos electrodos usada para el electrodeposición por corriente alterna. La placa de aluminio que soporta la película de óxido de aluminio se usa como electrodo de trabajo y como contra-electrodo se usa una placa de grafito, ambos electrodos se sumergen en el electrolito para cerrar el circuito electrolítico. El voltaje aplicado para el electrodeposición de los metales se reporta entre los 12 y 50  $V_p$  (voltaje pico) a frecuencias entre 60-200 Hz. Los electrolitos utilizados con frecuencia son soluciones acuosas de sales del metal de interés y un pequeño porcentaje en peso de ácido bórico que se añade al baño electrolítico para mantener constante el pH en la interfase del electrodo con la solución durante el proceso catódico [70, 71]. Tal y como se preparan las soluciones de partida cuentan con un valor inicial de pH, para cambiar este valor se agrega ácido sulfúrico (1 M) para bajar el pH, o bien hidróxido de sodio (2.5 M) para aumentarlo. El tiempo de depósito determina la longitud de los nanoalambres, el cual vendrá desde luego limitado por la longitud de los poros de la plantilla de alúmina. El diámetro de los nanoalambres está determinado por el tipo de plantilla, al emplear una AAP-sulfúrica el diámetro será de alrededor de 20 nm, mientras que si se utiliza una AAP-oxálica será de alrededor de los 40 nm.





**Figura 27. Celda electroquímica para el electrodeposición de metales por corriente alterna.**

A diferencia de los depósitos por corriente directa donde los parámetros para un buen depósito depende del control del voltaje o densidad de corriente de depósito, el tipo y concentración de los cationes metálicos en el electrolito, el pH de la disolución y la temperatura; el depósito por corriente alterna en AAP debe considerar adicionalmente los parámetros tales como la frecuencia de la corriente alterna y el espesor y homogeneidad de la capa barrera [102].

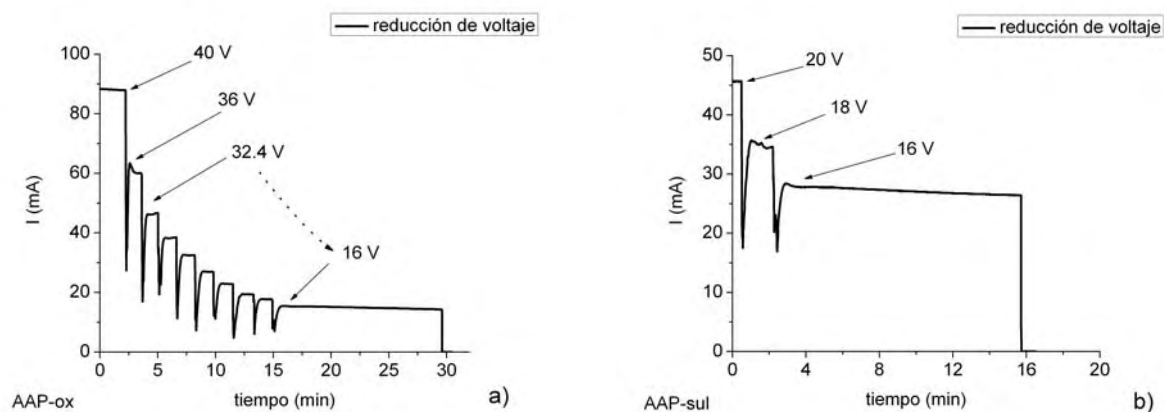
### **2.2.2. Capa barrera en AAP oxálica y sulfúrica adelgazada por secuencia de reducción de voltaje.**

La curva de corriente de anodizado contra tiempo, para el proceso de reducción del espesor de la capa barrera, se muestra en la Figura 28. Después de cinco horas de anodizado a un voltaje de 40 V o 20 V, según corresponda, se inicia la primera reducción de voltaje lo cual lleva a una caída de la corriente hasta alcanzar un mínimo seguido inmediatamente de un incremento hasta llegar a un valor de corriente que se estabiliza a un nuevo valor de corriente de acuerdo con las nuevas condiciones de crecimiento.

La corriente registrada corresponde a una serie de cinco placas colocadas al mismo tiempo en la celda electroquímica. Este proceso permite obtener varias probetas de prueba con películas de alúmina porosa muy similares en cuanto a espesor y uniformidad en el adelgazamiento de la capa barrera.

Además del espesor de la capa barrera, un buen depósito depende del control que se consigue sobre ciertos parámetros de operación tales como la frecuencia de la corriente alterna, el tipo y concentración de los cationes metálicos en el electrolito y la temperatura usados en el electrodeposición. Para el crecimiento de los nanoalambres de cobalto en los poros de la alúmina porosa se usa una disolución acuosa de sulfato cobalto (4 % en peso) más ácido bórico (4 % en peso). Tal y como se prepara la disolución de partida cuenta con un valor inicial de pH 4, para obtener

valores por debajo de este valor se agrega ácido sulfúrico (1 M), o bien para obtener valores mayores de pH 4 se agrega hidróxido de sodio (2.5 M). Cabe mencionar que es importante utilizar electrolito nuevo para cada muestra, ya que la reducción del cobalto lleva implícito la generación de  $\text{OH}^-$  y el consumo de  $\text{H}^+$  junto con el desprendimiento de  $\text{H}_2$  lo cual altera las condiciones iniciales del electrolito al final de cada electrodeposición [78].



**Figura 28. Curva de corriente de anodizado contra tiempo para la secuencia de reducción de voltaje para disminuir el espesor de la capa barrera en una plantilla de AAP-oxálica (a) y AAP-sulfúrica (b).**

### 2.2.2 Caracterización del arreglo de nanoalambres ferromagnéticos

En cuanto a los nanoalambres electrodepositados en el interior de los poros, estos se pueden observar por medio del microscopio electrónico de transmisión (TEM) al retirarlos completamente de la plantilla. Esto se consigue disolviendo la alúmina porosa con sosa (2.5 M) a 40 °C por 25 minutos. Los nanoalambres se retienen en el fondo del recipiente con la ayuda de un imán mientras se enjuagan con agua destilada varias veces para retirar la sosa. Una vez que se han lavado se retira el agua y se dispersan en etanol por medio de un baño de ultrasonido por 5 minutos. Una gota de esta preparación se coloca en la rejilla de cobre recubierta de formvar para ser observada en el microscopio electrónico de transmisión. El patrón de difracción electrónico ayuda a identificar la fase y la orientación de los cristalitas en los nanoalambres. Los nanoalambres se estudiaron con un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) JEOL trabajando a 120 kV (equipo del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM).

### Difractogramas de rayos-X

Los difractogramas de rayos-X se obtienen con un equipo Siemens D500 a un tiempo de exposición de 794.5 s, usando la radiación  $K_\alpha$  del Cu (1.5406) y operando a un voltaje de 30 kV (equipo del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM). Para obtener los difractogramas se retira completamente el sustrato de aluminio y se

coloca la película de alúmina anódica porosa con los nanoalambres electrodepositados en el portamuestras del equipo. De esta manera se conservan los nanoalambres perpendiculares al plano de la película.

### 2.2.3. Medición de propiedades magnéticas

#### Magnetometría

En el presente trabajo las mediciones se realizaron con un magnetómetro de gradiente de campo. El equipo permite barrer campos de  $\pm 15$  kOe. La muestra se coloca de tal modo que el eje de los nanoalambres (eje-w) se dirige paralelo o perpendicular al campo aplicado (equipo del Instituto de Física de la UASLP).

#### Resonancia ferromagnética

En el presente trabajo se utilizó un espectrómetro EPR (Electron Paramagnetic Resonance) estándar que consta básicamente de un electroimán para producir un campo magnético estático entre 0 y 8 kOe (equipo de la Escuela de Físico Matemáticas del IPN). Una guía de onda transporta radiación en frecuencia de microondas producidas por un diodo Schottky. Las microondas llegan a una cavidad metálica resonante donde se establecen patrones de ondas electromagnéticas estacionarias, en la que se coloca la muestra y absorbe energía  $h\nu$  de las microondas producto de la transición energética resonante expresada por la ecuación de resonancia

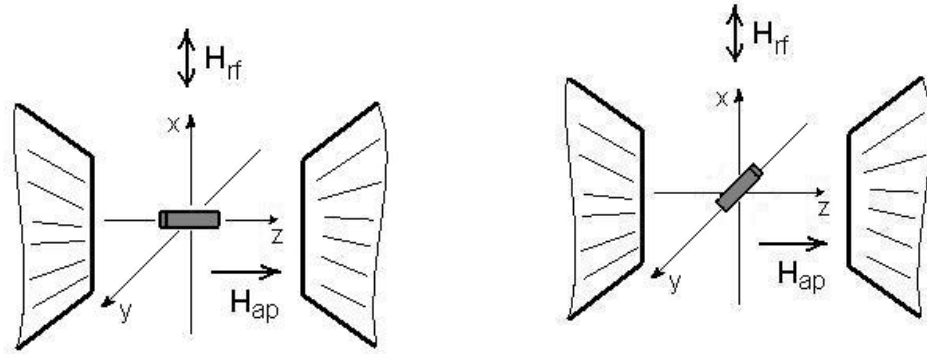
$$\Delta E = h\nu_r = g\mu_B H$$

donde  $h$  es la constante de Plank,  $g$  la razón giromagnética,  $\mu_B$  es el magnetón de Borh y  $H$  el campo aplicado. En el arreglo experimental el campo magnético de las microondas es perpendicular al campo magnético del electroimán. La absorción de potencia ( $P$ ) del material es sensada mediante un cristal-detector.

El campo magnético externo total que se aplica a la muestra en este tipo de experimento consta básicamente de dos campos: uno que provienen del electroimán ( $H_{dc}$ ) y el otro es un campo de modulación ( $H_{mod}$ ) producido por un par de bobinas de Helmholtz, localizadas en la cavidad resonante (ambos campos son paralelos). Al final la señal detectada es proporcional al producto de la derivada de la potencia absorbida respecto al campo magnético y a la amplitud del campo magnético de modulación [103]. El espectro obtenido se grafica con los datos de la derivada de la potencia con respecto al campo en función del campo. La ventaja de este tipo de detección es la alta sensibilidad y mayor resolución en los rasgos del espectro.

Como se verá en la sección 3.2.5 los espectros obtenidos en las muestras estudiadas, no son los que se reportan de manera común, ya que el equipo empleado (EPR JEOL JES-RE3X) se modificó instrumentalmente [103] para poder hacer barridos de campo magnético de ida y regreso con cruce a cero (implementación de la unidad Jeol ES-ZCS2). Esto quiere decir que se puede obtener realmente un campo magnético cero y un recorrido suave alrededor de este valor. Los valores de campo magnético se pueden barrer en los siguientes intervalos: de  $\pm 1$  kOe (LFS, Low Field Signal), o bien, desde  $-1$  kOe hasta  $+8$  kOe (EXMMAS, Extended Magnetic Microwave Absorption Spectroscopy). Las siglas se toman de la nomenclatura usada en la referencia 103.

El arreglo de nanoalambres embebidos en las plantillas de AAP se coloca dentro de la cavidad resonante en un soporte acondicionado para poder orientar el axial de los nanoalambres (eje-w) paralelo y normal al campo magnético  $H_{ap}$ , ver Figura 29. La frecuencia utilizada es de 9.4 GHz y el campo de modulación de 100 kHz, la ganancia del equipo es de 250 en la mayoría de los casos. Todos los experimentos se realizan a temperatura ambiente.



**Figura 29. Esquema de la disposición de los campos magnéticos estático  $H_{ap}$  y dinámico  $H_{ac}$  con respecto al eje de los nanoalambres**

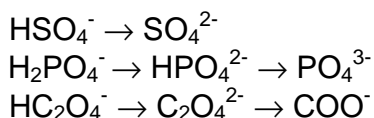
## CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 COMPOSICIÓN Y MICROESTRUCTURA DE LAS PLANTILLAS DE AAP

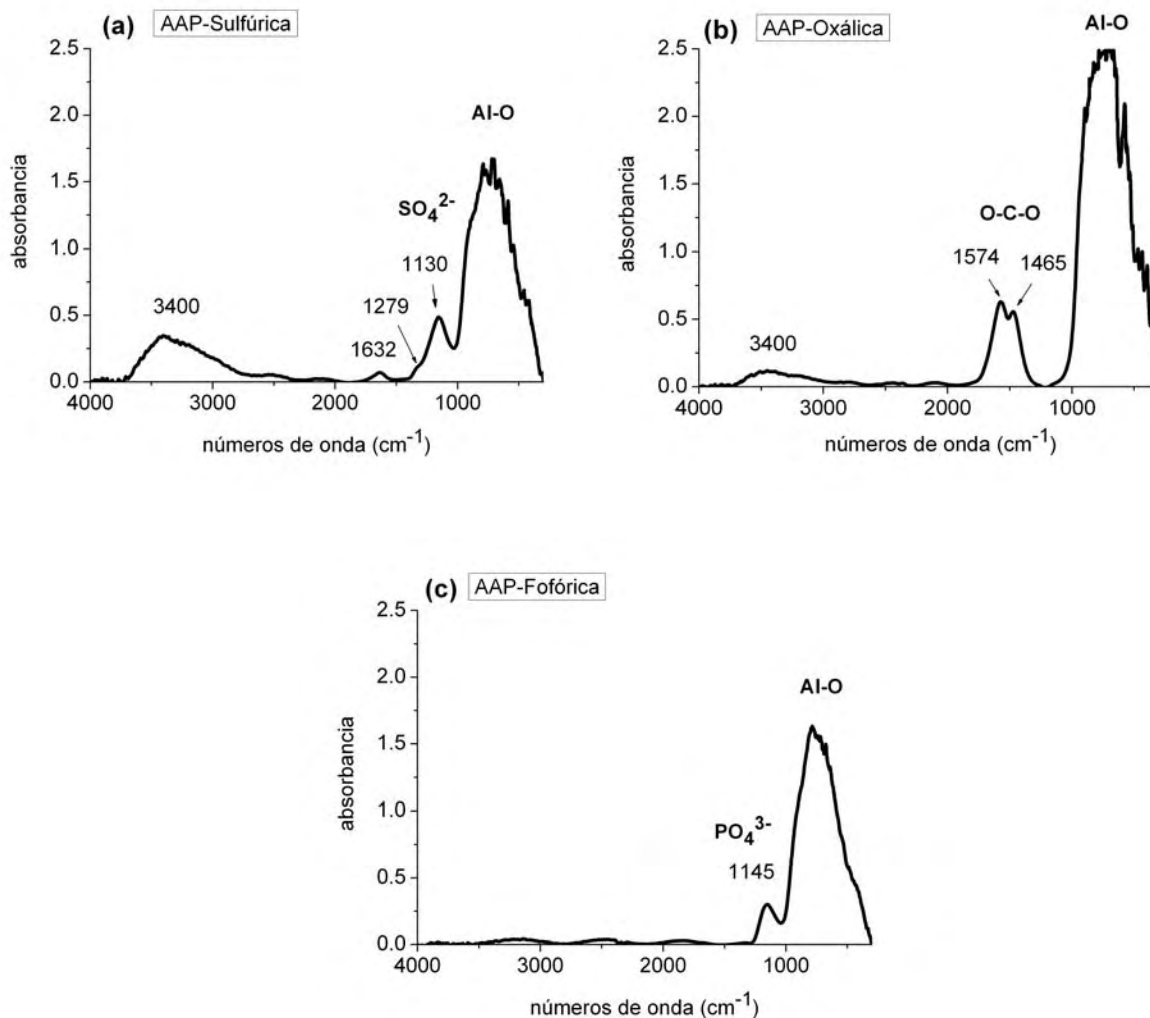
En este capítulo se lleva a cabo el análisis en composición, microestructura y morfología de las plantillas de alúmina porosa crecidas bajo las condiciones experimentales descritas anteriormente. El estudio microestructural se realiza en los tres tipos de alúminas, aunque para el depósito de los nanoalambres solo se emplean las AAP-sulfúricas y las oxálicas debido a que en estas alúminas se encuentran el mejor ordenamiento de poros. Adicionalmente se estudia la evolución térmica de las especies adsorbidas en la alúmina durante el proceso de anodizado para evaluar el impacto en la estructura porosa de las plantillas.

#### 3.1.1 Espectros de absorción infrarroja

A lo largo del proceso de anodizado las especies iónicas del electrolito ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) suministradas por la disociación del ácido correspondiente se coordinan al ión  $\text{Al}^{3+}$  para formar iones complejos a medida que se va formando el óxido en la capa barrera [26-32]. El destino de las especies incorporadas dentro del material de la película de alúmina depende de las consecuencias de la acción del campo eléctrico sobre las especies incorporadas (sección 1.1.1). Los aniones del ácido correspondiente pueden seguir las siguientes etapas de disociación a través de la capa barrera:



El análisis de los espectros infrarrojo de las plantillas de AAP se realiza con base a la formación de las especies completamente desprotonadas para simplificar el problema. En la Figura 30 se presentan los espectros infrarrojo de los tres tipos de AAP. Los espectros se toman desde  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $300 \text{ cm}^{-1}$ , a excepción de la AAP-fosfórica, se puede identificar en las otras dos alúminas una banda intensa y ancha centrada alrededor de los  $3400 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de estiramiento del OH del agua y en el caso particular del espectro de AAP-sulfúrica la banda a  $1632 \text{ cm}^{-1}$  que se asocia al modo de flexión del H-O-H. Por abajo de los  $1000 \text{ cm}^{-1}$  los espectros presentan una banda intensa y ancha centrada alrededor de los  $750 \text{ cm}^{-1}$ , relacionada con las vibraciones complejas del enlace Al-O de las alúminas [104]. Las bandas fuertes parcialmente resueltas centradas a  $1130$  y  $1145 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 30a y 30c) están relacionadas con la presencia de sulfatos y fosfatos en las muestras correspondientes, mientras que las bandas fuertes acopladas y no resueltas centradas a  $1547$  y  $1465 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 30b) indican la presencia de los aniones oxalato, todos ellos incorporados en la matriz de alúmina durante el proceso de anodizado [26, 32].



**Figura 30. Espectros infrarrojo de las alúminas anódicas porosas. a) sulfúrica, b) oxálica y c) fosfórica.**

### AAP Sulfúrica y Fosfórica

La relación entre la simetría y el espectro infrarrojo de los complejos de sulfato y fosfato está bien establecida [105], de modo que es posible asignar la simetría molecular basándose en el número y posición de las bandas que aparecen en la región del infrarrojo medio. Los iones libres  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  tienen simetría tetraedral,  $T_d$ . Este tipo de molécula  $\text{XY}_4$  tiene cuatro modos normales de vibración:  $\nu_1$ , estiramiento simétrico;  $\nu_2$  deformación simétrica;  $\nu_3$ , estiramiento asimétrico y  $\nu_4$ , deformación asimétrica. Pero sólo  $\nu_3$  y  $\nu_4$  son activos en infrarrojo y ambos son triplemente degenerados, los números de onda para cada ión y sus estados

protonados se muestran en la Tabla 4. Cuando los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  forman parte de algún complejo, la simetría  $T_d$  disminuye, la vibración  $\nu_3$  en estado degenerado se desdobra en dos ( $C_{3v}$ ) o tres bandas ( $C_{2v}/C_1$ ) y la vibración  $\nu_1$  no degenerada activa en Raman aparece en el espectro infrarrojo [106]. Aunque la posición de las bandas difiere significativamente entre los diferentes compuestos de fósforo y azufre, el número de bandas con respecto a la simetría son consistentes, y se puede hacer una clara distinción entre la coordinación monodentada ( $C_{3v}$ , con tres bandas) y bidentada ( $C_{2v}$ , con cuatro bandas) basados en el número de bandas observadas. La relación entre la simetría de los complejos formados y el espectro infrarrojo que resulta se resume en la Figura 31 [107].

Como se puede apreciar en la Tabla 5 los complejos de sulfato y fosfato presentan vibraciones que se encuentran en la misma zona en la que absorben las vibraciones del óxido de aluminio ( $1000\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ ), por lo cual no es posible observar las vibraciones  $\nu_1$  (entre  $900\text{-}995\text{ cm}^{-1}$ ) y algunas vibraciones  $\nu_3$  ( $1035\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ ) de tales complejos ya que también se encuentran solapadas dentro de la banda de absorción del óxido de aluminio. Sin embargo para el espectro de la AAP-sulfúrica se alcanza a distinguir un hombro alrededor de los  $1280\text{ cm}^{-1}$  que es un valor comparable al de los complejos bidentados de sulfato en superficies de goetita [106]. En el caso de la AAP-fosfórica es más difícil identificarlo, ya que el valor más alto de la vibración  $\nu_3$  se encuentra alrededor de  $1145\text{ cm}^{-1}$  y el resto se encuentra solapado por las vibraciones Al-O, por lo tanto no es posible saber el número de bandas ni la coordinación esperada. El valor más cercano a  $1145\text{ cm}^{-1}$  es el del complejo mononuclear monodentado de fosfato férrico con valor  $\nu_3$  de  $1149\text{ cm}^{-1}$  [106, 107].

**Tabla 4. Vibraciones de los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  en estado no coordinado y en diversos modos de coordinación con protones en  $\text{cm}^{-1}$ .**

Compuesto	Simetría	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
ión libre $\text{SO}_4^{2-}$	$T_d$	---	---	1104	613
$\text{HSO}_4^-$	$C_{3v}$	891 910	---	1051, 1194 1040, 1200	
ión libre $\text{PO}_4^{3-}$	$T_d$	---	---	1006	567
$\text{HPO}_4^{2-}$	$C_{3v}$	870	---	989, 1077	
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$C_{2v}$	870	---	940, 1074, 1160	
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$C_{3v}$	888		1006, 1179	

**Tabla 5. Vibraciones de los aniones sulfato y fosfato en diversos modos de coordinación en complejos de Co (III) y en superficies de óxidos metálicos en  $\text{cm}^{-1}$ .**

Complejo	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	Coordinación
Cobalto-Sulfato					
$C_{3v}$	970	438	1038, 1130	604, 645	monodentada
$C_{2v}$	995	462	1055, 1155, 1170	571, 610, 641	bidentada/binuclear
$C_{2v}$	---	---	1075, 1176, 1211	547, 504	bidentada/mononuclear
Sup. Óxido Fe-S					
Goetita, deshidrat.	955	---	1040, 1150, 1282	---	bidentada
Goetita, aire-seco	965	---	1040, 1150, 1252	---	bidentada
Goetita, acuosa	976	---	1055, 1133	---	monodentada
( )	975	---	1060, 1130	---	monodentada
Sup. Óxido de Al-S					
deshidratada	980	---	1060, 1165, 1230	600, 630	bidentada
aire seco	980	---	1070, 1130	610	monodentada
	980	---	1110	610	monodentada
acuosa	975	---	1070, 1130	---	monodentada
( )					
Cobalto-Fosfato					
$C_{3v}$	934		980, 1030		monodentada
$C_{2v}$	900		915, 1050, 1085		bidentada/binuclear
( )					
Fosfato férrico-P					
( )			980, 1077, 1170 960, 1085, 1149		monodentada monodentada



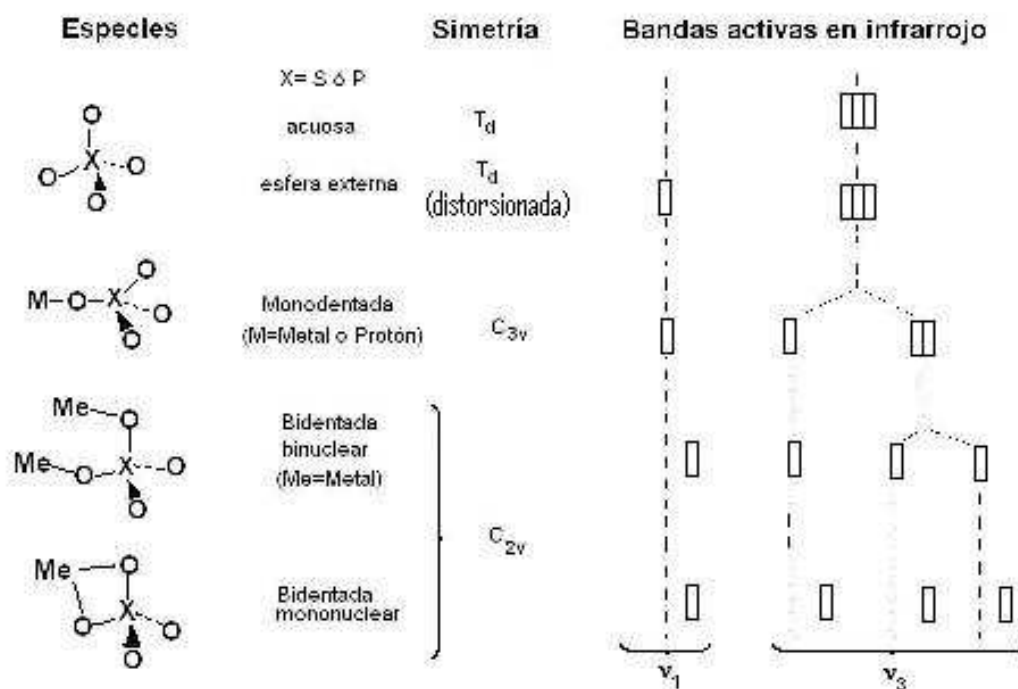


Figura 31. Relación entre la simetría molecular de los complejos sulfato y fosfato y el espectro infrarrojo observado que producen.

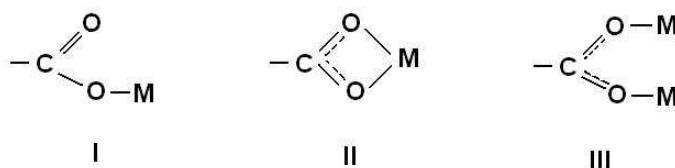
### AAP-Oxálica

El espectro infrarrojo de la película de AAP-oxálica se muestra en la Figura 30b. La banda doble de absorción con máximos a  $1574\text{ cm}^{-1}$  y  $1465\text{ cm}^{-1}$  se debe a las especies carboxilato incorporadas en la película durante el anodizado. El espectro infrarrojo del ácido carboxílico está caracterizado generalmente por absorciones fuertes a  $1750\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  y  $1300\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  asociadas con los enlaces C=O y C-O del grupo carboxilo. Mientras que el ión carboxilato tiene absorciones de estiramiento asimétrico y simétrico relativamente fuertes a  $1650\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$  y  $1400\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [108]. La coordinación de los ácidos carboxílicos usualmente se da a través del grupo carboxilato y hay tres modos comunes de coordinación [109], Figura 32. :

1. Los complejos unidentados (estructura I) que exhiben valores  $\Delta\nu$  ( $\nu_a(\text{CO}_2^-) - \nu_s(\text{CO}_2^-)$ ) mucho más grandes que los complejos iónicos. La separación entre las bandas está entre  $350\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ .
2. Los complejos quelato bidentados (estructura II) exhiben valores  $\Delta\nu$  que son significativamente menores al valor iónico. Los valores están entre  $60\text{-}100\text{ cm}^{-1}$
3. Los valores  $\Delta\nu$  para complejos puente (estructura III) están de acuerdo con aquellos complejos quelato (bidentados) y cercanos a los valores iónicos. Es decir, entre  $150\text{-}180\text{ cm}^{-1}$ .

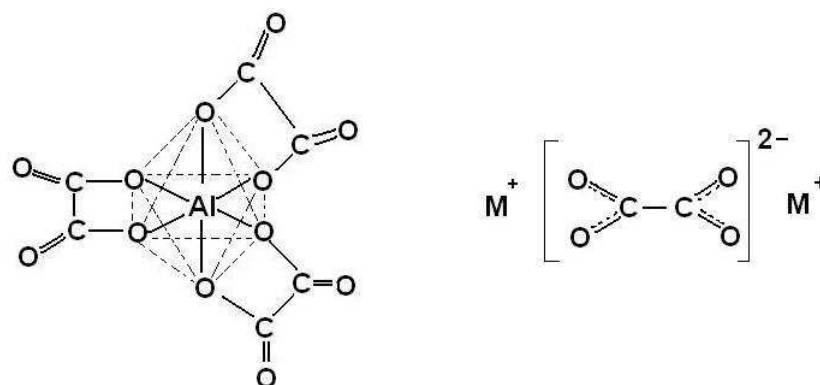
Estos criterios generales también se pueden aplicar cuando el ligante tiene más de un grupo carboxilo, como es el caso del ácido oxálico que es dicarboxílico

[26]. Considerando el complejo octaedral de  $\text{Al}^{\text{III}}$ ,  $\text{K}_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Figura 33) se tiene que; su espectro muestra cuatro bandas fuertes de absorción entre  $2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  originadas de las 11 vibraciones fundamentales de los ligantes, asignadas como sigue: a  $1722$ ,  $1700$  y  $1683\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_a(\text{C}=\text{O})$ ; la banda a  $1405\text{ cm}^{-1}$  se debe al fuerte acoplamiento entre los modos de estiramiento del C-O y C-C; las bandas a  $1292$  y  $1269\text{ cm}^{-1}$ , son originadas por el acoplamiento entre las vibraciones de estiramiento de C-C y la banda de deformación del O-C=O. Estas bandas, sin embargo, no son consistentes con las que se observan el espectro de la película de AAP-oxálica. Lo que se ha observado es que, para compuestos simples de oxalato tales como el  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  y  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  las bandas alrededor de los  $1700\text{ cm}^{-1}$  que indican la presencia del enlace C=O desaparecen. En su lugar aparecen unas nuevas bandas fuertes entre  $1650\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  y el resto de las bandas fuertes observadas en el  $\text{K}_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , es decir, a  $1405$ ,  $1292$  y  $1269\text{ cm}^{-1}$ , se corren significativamente a frecuencias más altas ( $1470\text{-}1408$  y  $1338\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$ ). Tales diferencias entre los espectros del  $\text{K}_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y los compuestos simples se explican en términos de la resonancia de los dos posibles enlaces C-O en la estructura del ion oxalato. La resonancia permitida en la estructura que se muestra en la Figura 32 deslocaliza la carga electrónica del grupo O-C-O, es decir reduce el orden de enlace del C=O en el ión carboxilato. Tal vibración resonante del ión carboxilato muestra sus vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico en las regiones entre  $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$  y  $1440\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

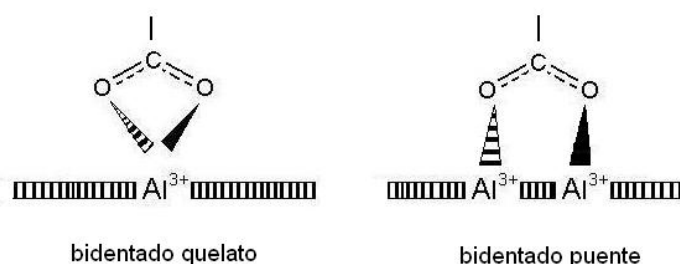


**Figura 32. Coordinación del ión carboxilato**

De los resultados anteriores, es razonable asignar la doble banda con máximos a  $1574$  y  $1465\text{ cm}^{-1}$  observados en el espectro infrarrojo de la AAP-oxálica como sigue: La banda a  $1574\text{ cm}^{-1}$ , a la vibración de estiramiento asimétrico del O-C-O; la banda a  $1465\text{ cm}^{-1}$ , al acoplamiento entre la vibración de estiramiento simétrica O-C-O; mientras que para la vibración de estiramiento C-C, es posible proponer una coordinación quelato (Figura 34) de los grupos oxalato con el aluminio [109], debido a la diferencia entre  $1574$  y  $1465\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu=82\text{ cm}^{-1}$ )



**Figura 33. Estructuras de (a) complejo octaedral oxalatoaluminato (III) y (b) oxalato simple.**

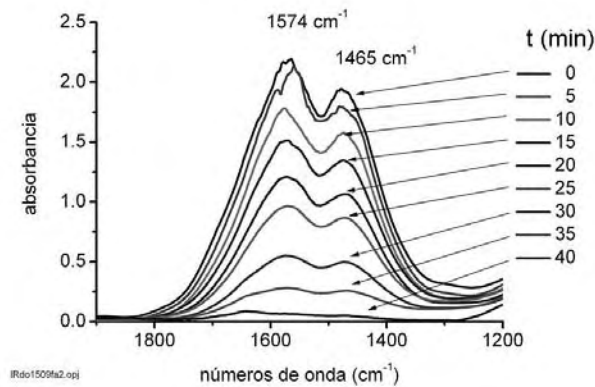


**Figura 34. Modos estructurales posibles para el ión oxalato incorporado a la película AAP-oxálica**

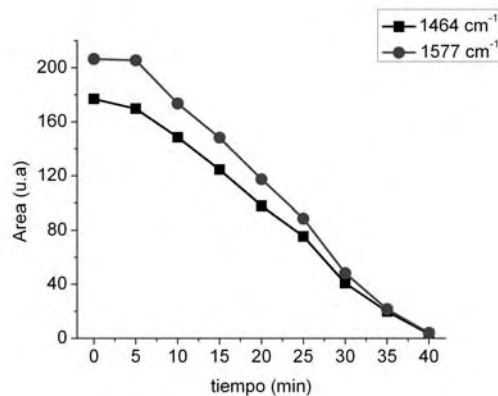
Las posibles variaciones del modo de coordinación de las especies carboxilato incorporadas a óxido de aluminio que forma las paredes del poro se pueden explicar mediante la intensidad relativa de las bandas de absorción con máximos en 1574 y 1465 cm<sup>-1</sup>, al ir disolviendo la pared de la celda a diferentes intervalos de tiempo en ácido fosfórico (0.5 M a 35 °C). Estos espectros se muestran en la Figura 35, en la región entre 2000-1000 cm<sup>-1</sup>. La intensidad en ambas bandas decrece simultánea y gradualmente a medida que va aumentando el tiempo de disolución, como se observa en la gráfica de la Figura 36. En un estudio similar [26], hecho con una AAP-oxálica preparada con otras condiciones experimentales, se observó que la intensidad en la absorción de las bandas situada para ellos en 1580 y 1460 cm<sup>-1</sup> decrecía gradualmente en los primeros 100 minutos de disolución. Luego la absorción de la banda a 1460 cm<sup>-1</sup> decrecía más rápidamente que la de 1580 cm<sup>-1</sup> para los siguientes 90 minutos; después la primera banda desaparecía casi completamente (a los 190 minutos), mientras se conservaba presente la segunda banda a 1580 cm<sup>-1</sup>. A

partir de la asignación correspondiente para cada banda el rápido decaimiento en la intensidad de la banda a  $1460\text{ cm}^{-1}$  la atribuyeron a la disminución en el número de enlaces C-C (el cual es el enlace más débil en el ión  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ). A partir de estos resultados los autores sugieren que la región más externa de la pared de la celda contiene iones oxalato; mientras que en las regiones más internas se encuentran los iones monocarboxilato ( $-\text{COO}^-$ ). Estos últimos son productos de descomposición de los iones oxalato durante el anodizado.

Para nuestro caso en la AAP-oxálica la diferencia de las alturas entre los dos máximos ( $1574$  y  $1465$ ) así como el área correspondiente de la deconvolución de esta zona, disminuye de manera continua a medida que aumenta el tiempo de disolución (Figura 36). Esto podría indicar que las especies iónicas,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  o  $-\text{COO}^-$ , se encuentran distribuidas de forma homogénea a lo largo del espesor de la pared del poro.



**Figura 35. Espectros infrarrojo de las películas de AAP-oxálica ensanchadas en ácido fosfórico.**



**Figura 36. Grafica de las áreas de las bandas de absorción de  $1574$  y  $1465\text{ cm}^{-1}$ .**

### 3.1.2 Análisis térmico

En la Figura 37 se muestran las curvas de TG y DTG de las películas de AAP (sección 2.1.3). En las AAP sulfúrica y oxálica se observa un proceso de pérdida de masa por etapas. La primera pérdida de masa entre temperatura ambiente y 400 °C, se atribuye al proceso de deshidratación que implica tanto el agua adsorbida como la de coordinación. El valor absoluto de la pérdida de masa (5.7% para la sulfúrica, 4.2% para la oxálica y 1.7 % para la fosfórica) puede indicar la diferencia en el carácter hidrofílico de cada muestra. Por arriba de los 400 °C hasta los 750 °C se observa una pérdida moderada y continua de masa, típica de un proceso de deshidroxilación. Después de esto, se observan dos pérdidas de masa alrededor de los 800-1100 °C y 1150-1300 °C, las cuales están asociadas con la descomposición térmica de las especies aniónicas (sulfatos y grupos oxalatos) presentes en las alúminas. La evolución de los productos de descomposición fue identificada como SO<sub>2</sub> para la alúmina sulfúrica y CO<sub>2</sub> para la oxálica, usando para este propósito un espectrómetro de masas cuadrupolo acoplado al sistema de análisis térmico [110]. De los valores de las pérdidas de masa presentados en la Tabla 6 se hace la siguiente estimación para la composición de las alúminas sulfúrica y oxálica:

AAP-sulfúrica: (Al<sub>2</sub>O<sub>2.77</sub>)<sub>100</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>19</sub>(OH)<sub>8</sub>·39H<sub>2</sub>O

AAP-oxálica: (Al<sub>2</sub>O<sub>2.92</sub>)<sub>100</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>·26H<sub>2</sub>O

De estas fórmulas empíricas se puede ver que, la alúmina sulfúrica tiene un contenido significativamente más alto de aniones dopantes que la oxálica: 27 especies dopantes (19 sulfatos y 8 hidroxilos) por cada 100 unidades de alúmina en el primer caso; contra 10 especies dopantes (6 oxalatos y 4 hidroxilos) por cada 100 unidades de alúmina en el segundo caso. En la misma dirección, la cantidad de agua de hidratación es más alta en la alúmina sulfúrica. También se podría esperar en estas alúminas una mayor cantidad de defectos estructurales (desorden) dada su relativamente alta cantidad de especies dopantes. Es interesante notar de las fórmulas empíricas de la alúmina sulfúrica y oxálica indicadas arriba, que hay un exceso de átomos de oxígeno comparados con la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estequiométrica: alrededor de 30% para la alúmina sulfúrica y 10% para la oxálica.

**Tabla 6. Pérdida de masa en las curvas TGA (AAP sulfúrica y oxálica)**

Alúmina anódica	% H <sub>2</sub> O (TA-400 °C)	% OH (400-850 °C)	% SO <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (700-1400 °C)	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (masa residual)
sulfúrica	5.68	1.19	9.84	83.29
oxálica	4.17	0.60	4.92	92.45

Por su parte, las alúminas fosfóricas, Figura 37c, presentan sólo una pérdida prácticamente continua de masa entre 400 y 1400 °C sin la presencia, en este intervalo, de cambios localizados a una temperatura específica. Esto significa que los grupos fosfato no se descomponen térmicamente a estas temperaturas, lo cual es una diferencia evidente de su comportamiento térmico al compararlas con las otras alúminas anódicas. La ausencia de especies de óxidos de fosfuros volátiles fue

corroborada por el análisis de espectrometría de masas de la fase gaseosa [110], donde sólo la evolución de agua residual fue observada. Este comportamiento diferente será confirmado en las siguientes secciones.

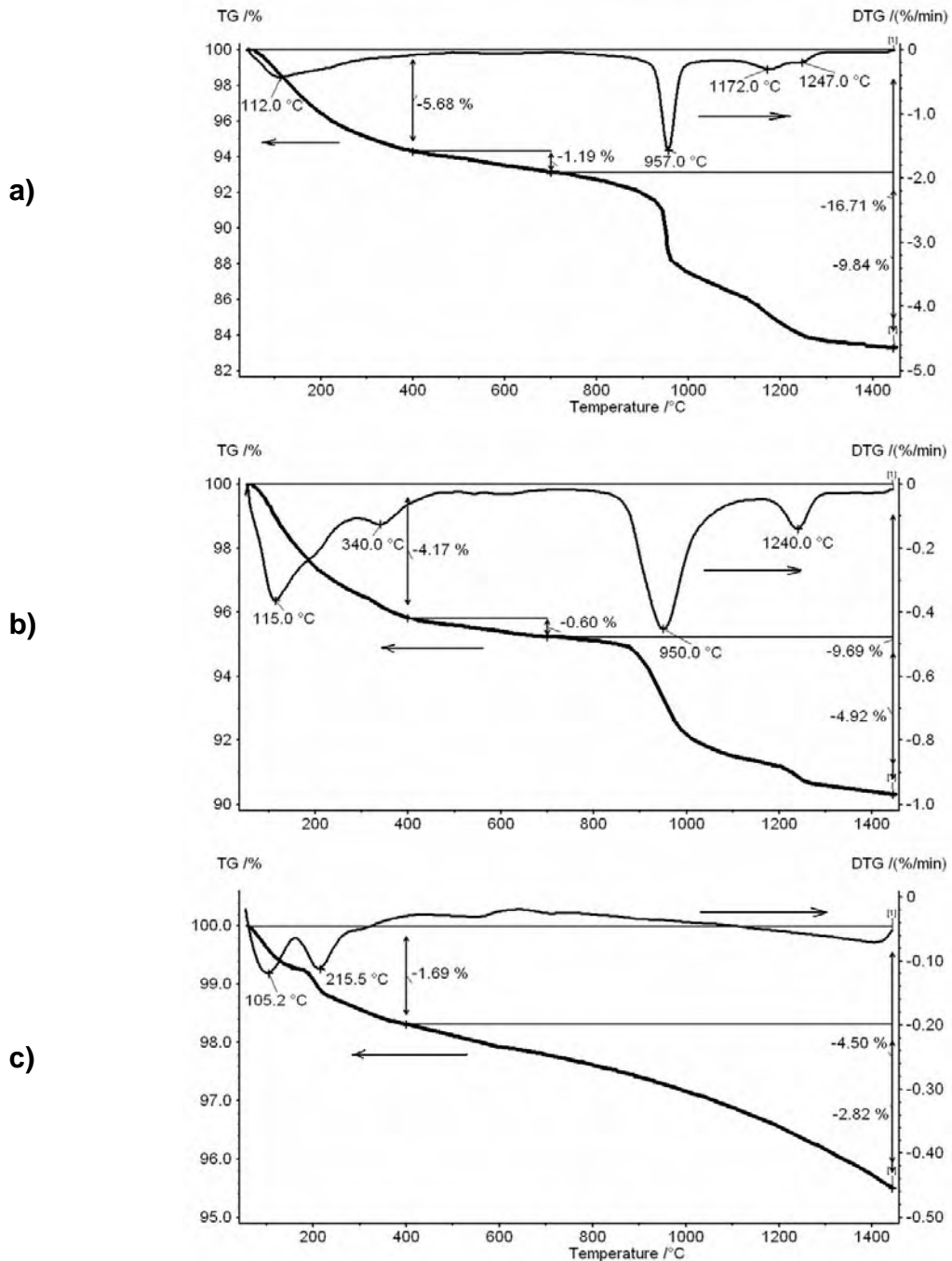


Figura 37. Curvas pérdida de peso contra temperatura (TG) y su derivada (DTG) de las alúminas sulfúrica (a), oxálica (b) y fosfórica (c).

En la Figura 38 se muestran las curvas de DTA y DTG de los tres tipos de AAP. Desde temperatura ambiente hasta 400 °C todas las muestras presentan picos endotérmicos relacionados al proceso de deshidratación. Los picos exotérmicos entre 800-1100 °C están relacionados con la transformación de la matriz de alúmina amorfa a las alúminas de transición. La Tabla 7 resume las temperaturas de transición cristalina de estas fases. La fase cristalina específica formada se discutirá con los difractogramas de rayos-X correspondientes.

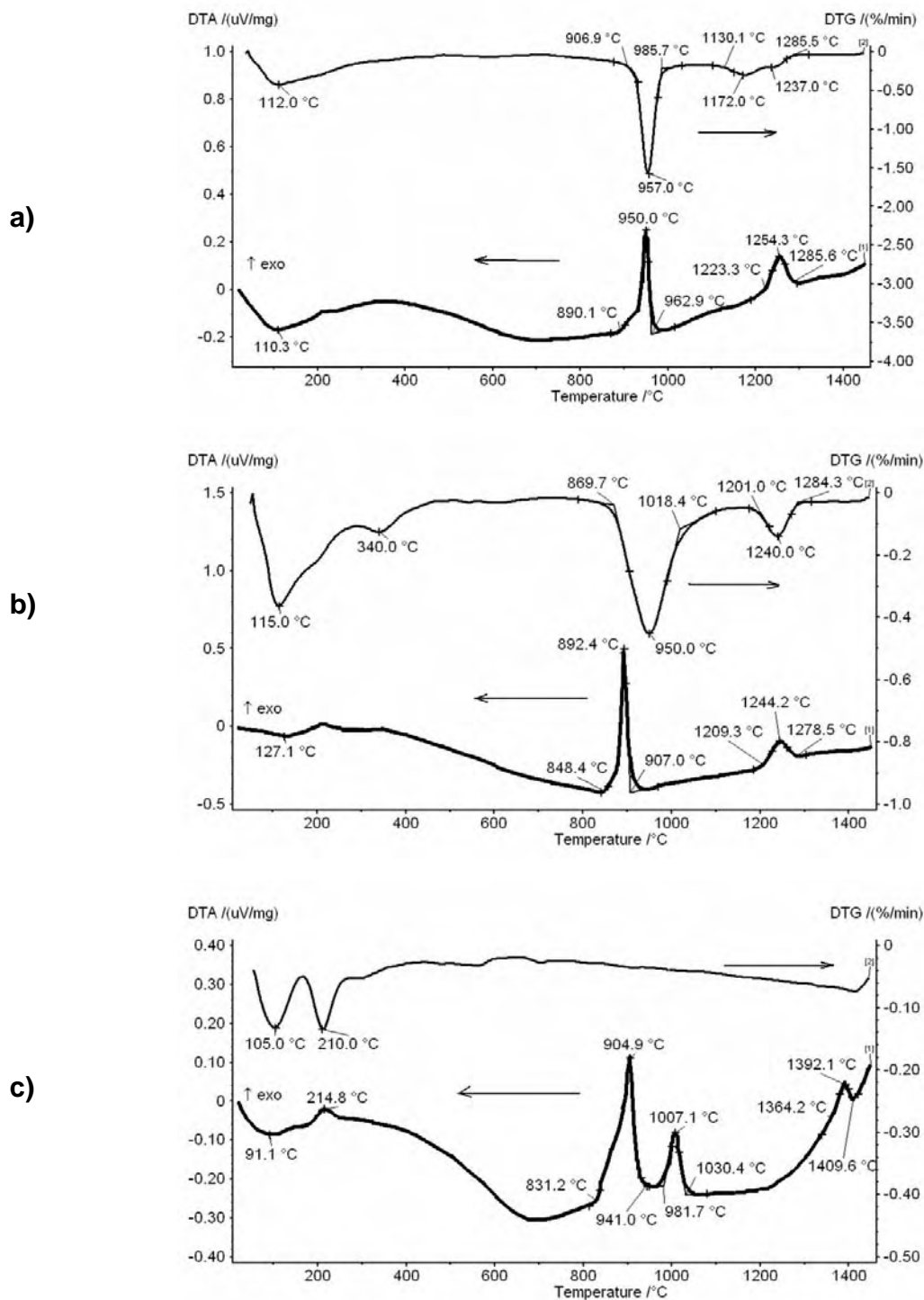
**Tabla 7. Temperaturas de transformación en las alúminas anódicas porosas**

Alúminas anódicas	Inicio °C	Máximo °C	Final °C
Sulfúrica	890	950	963
	1223	1254	1286
Oxálica	848	892	907
	1209	1244	1278
Fosfórica	831	905	941
	982	1007	1030
	1370	1392	1410

Un aspecto importante de las alúminas sulfúrica y oxálica es que el cambio de fase y la descomposición de las especies aniónicas incorporadas son procesos acoplados. Como se puede ver al comparar el inicio de las transiciones en las curvas de DTG y DTA (Figura 38 a y b) los picos exotérmicos preceden ligeramente a la pérdida de masa relacionada a la descomposición térmica de los sulfatos y oxalatos. Es importante notar aquí, que el inicio de la temperatura para la formación de las fases de las alúminas de transición es más alta para estas muestras que para el caso de las alúminas amorfas obtenidas por métodos químicos [33]. Al parecer la presencia de los grupos aniónicos estabiliza la fase amorfa de la alúmina anódica, retardando la cristalización hasta que a una temperatura relativamente alta se da la transformación cristalina seguida por la descomposición de las especies aniónicas.

Finalmente, el último pico exotérmico, centrado alrededor de los 1250 °C para las alúminas sulfúricas y oxálicas, está relacionado con la formación de la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se observa también una pérdida menor de masa a esta temperatura, indicando la eliminación de los residuos de sulfatos u oxalatos, lo que nuevamente ocurre de forma acoplada con la transición de fase.

En el caso de las alúminas fosfóricas, los eventos exotérmicos relacionados con la formación de la fase cristalina tienen su propio perfil mostrando tres picos exotérmicos entre 800 y 1400 °C. El primero, empieza alrededor de los 830 °C y está relacionado a la formación de las fases de las alúminas de transición y el último centrado alrededor de los 1392°C debe, en principio, estar relacionado a la formación de la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, la asignación detallada de estos tres picos requiere del soporte del estudio de los difractogramas de rayos-X.



**Figura 38. Curvas de la derivada de la pérdida de peso contra temperatura (DTG) y la diferencial de temperatura para cada una de las alúminas porosas. a) AAP-sulfúrica, b) AAP-oxálica y c) AAP-fosfórica.**

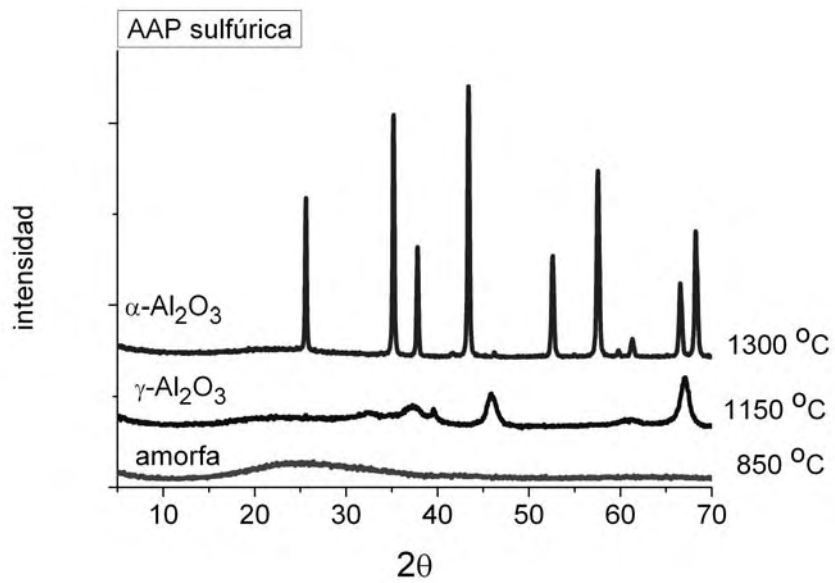


### **3.2.3 Difracción de rayos-X**

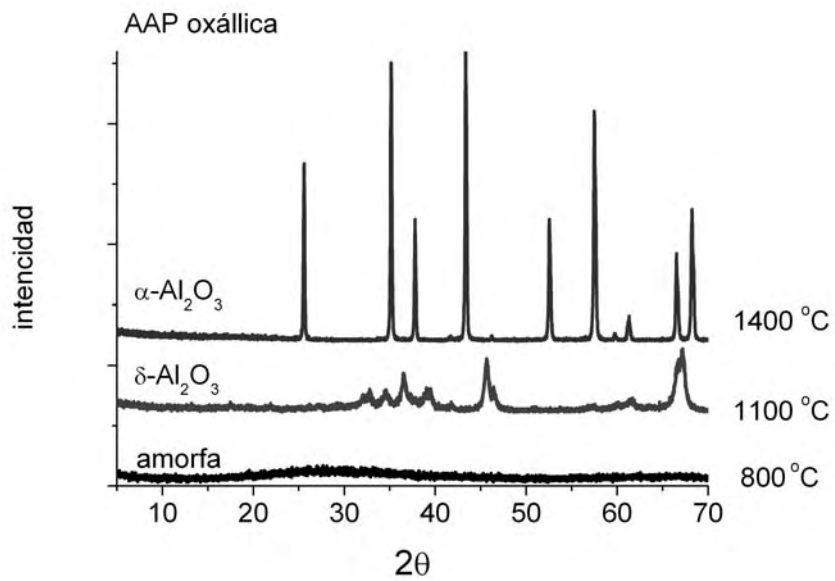
Con el fin de confirmar las transiciones cristalinas asociadas con los picos exotérmicos de las diferentes alúminas anódicas, se realiza el estudio de las fases presentes en las muestras tratadas a las temperaturas de transición obtenidas de las curvas correspondientes del DTA. Por tanto, la alúmina sulfúrica fue tratada a 850, 1150 y 1400 °C, la oxálica a 800, 1100 y 1400 °C y la fosfórica a 700, 850, 920, 1050, 1200, 1450 y 1550 °C, Figuras 39, 40 y 41. Al inicio, las alúminas anódicas son amorfas y cristalizan entre los 900 y 1000 °C, formando alúminas de transición. Es importante notar que la estructura de las diferentes alúminas de transición tienen espaciamientos interplanares muy similares (Tabla anexo I), lo cual hace difícil la identificación precisa de la fase formada, especialmente porque estas transformaciones aparecen continuas durante el calentamiento, con varias fases coexistiendo en la muestra. Sin embargo, la asignación se propone al comparar los valores experimentales con los más próximos de las tarjetas JCPDF.

Los difractogramas de las alúminas sulfúrica (1150 °C) y oxálica (1100 °C) son muy similares, aunque en el segundo caso hay mejor definición de los picos de difracción. En la alúmina sulfúrica calcinada a 1150 °C se asigna a la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mientras que para la alúmina oxálica calcinada a 1100 °C se asigna la  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; mientras que la formación de la fase final estable  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ocurre alrededor de los 1300 °C en ambas muestras. En el caso de la alúmina fosfórica nuevamente su comportamiento distintivo se evidencia por sus difractogramas. La cristalización para formar las alúminas de transición ocurre a los 850 °C, temperatura más baja que en las alúminas sulfúrica y oxálica. Los difractogramas a 850, 920, son muy semejantes, sólo cambian un poco en cuanto al mejoramiento de la cristalinidad, pero la mezcla de fases presentes se conserva,  $\delta + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La alúmina tratada a 1050 °C presenta la mezcla de fases  $\delta + \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  y la alúmina tratada a 1200 °C incluye las alúminas de transición anteriores, pero se añade la formación incipiente de la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (no se incluye en la Figura 41 por claridad). A 1450 °C la fase alfa domina el difractograma con una pequeña proporción de  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Pero, de forma notable también aparece la formación de  $\text{AlPO}_4$  cristalino. La estabilidad térmica de los aniones fosfato y su fuerte interacción con el aluminio, tiene como resultado la persistencia de estas especies en la matriz de alúmina aún después de la formación de las alúminas de transición. Finalmente, al formarse la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , el fosfato de aluminio se segrega como una fase minoritaria. La Tabla 8 resume la asignación de las fases presentes para cada AAP a la temperatura de tratamiento correspondiente.

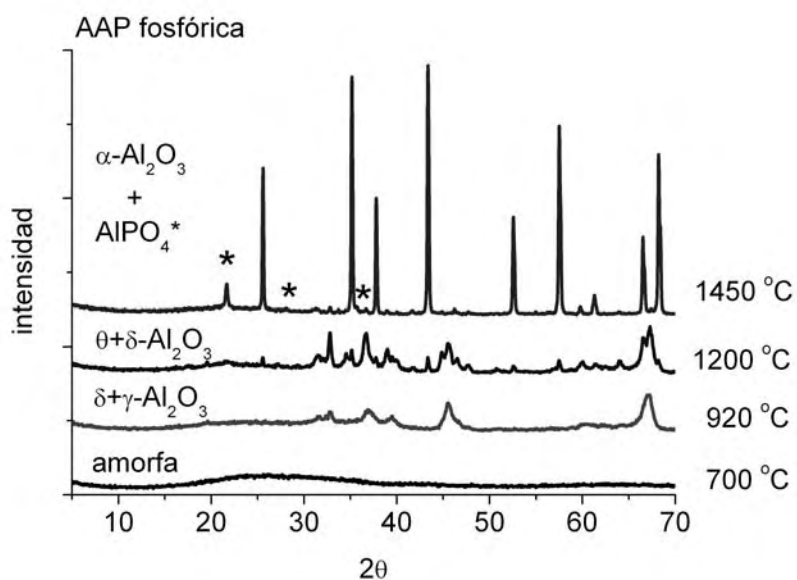
Del análisis anterior se puede concluir que bajo las condiciones experimentales empleadas para el crecimiento de los tres tipos de alúminas anódicas porosas, éstas conservan su estructura amorfa por debajo de los 800 °C y al aumentar la temperatura de tratamiento ocurren dos eventos simultáneamente. Uno relacionado con la descomposición de las especies aniónicas incorporadas durante el anodizado de aluminio y el otro relacionado con la transformación de las fases cristalinas del óxido de aluminio. Ambos acontecimientos llevan a la ruptura de la estructura de las paredes de los poros conduciendo a la fragmentación de la plantilla.



**Figura 39. Difractogramas de la AAP-sulfúrica tratada a diferentes temperaturas.**



**Figura 40 Difractogramas de la AAP-oxálica tratada a diferentes temperaturas.**



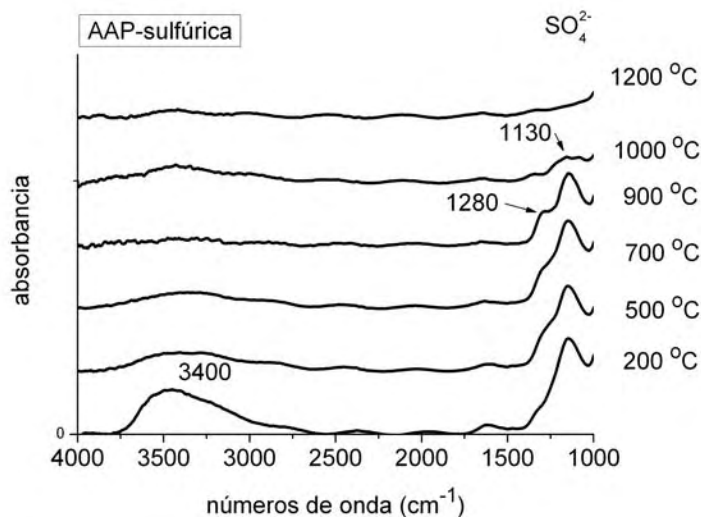
**Figura 41. Difractogramas de la AAP-fosfórica tratada a diferentes temperaturas.**

**Tabla 8. Fases cristalinas de las alúminas anódicas tratadas térmicamente**

Alúminas anódicas	Temperaturas de transición y fases cristalinas	
Sulfúricas	850 °C	amorfo
	1150 °C	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
	1300 °C	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Oxálicas	800 °C	amorfo
	1100 °C	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
	1400 °C	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
fosfóricas	700 °C	amorfo
	920 °C	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
	1200 °C	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
	1450 °C	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{AlPO}_4$

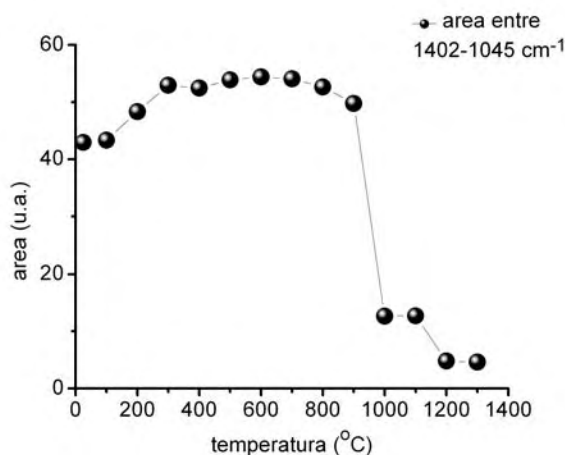
### 3.2.4 Espectroscopía infrarroja de la alúmina tratadas térmicamente

A fin de tener información más precisa acerca de cómo evolucionan las especies aniónicas con la temperatura, se tomaron los espectros infrarrojo de las AAP tratadas térmicamente a temperaturas entre 100 y 1300 °C.



**Figura 42. Espectros infrarrojo de las AAP-sulfúricas obtenidos a diferentes temperaturas.**

La Figura 42 muestra el intervalo de 4000 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  de los espectros infrarrojo de la película de AAP-sulfúrica a diferentes temperaturas. La intensidad de la banda centrada a 1130  $\text{cm}^{-1}$ , asignada al modo vibracional  $\nu_3$  del  $\text{SO}_4$  [107], se mantiene casi constante hasta los 800 °C, disminuye fuertemente su intensidad por arriba de los 900 °C y casi desaparece a los 1200 °C. La evolución es consistente con la pérdida de masa observada en la curva de TGA arriba de los 800 °C y apoya la afirmación de que la pérdida de masa se debe a la descomposición de los sulfatos. En la Figura 43 se muestra como evoluciona con la temperatura el área total de la banda de sulfato. Es interesante notar que esta banda presenta un hombro cuando alcanza los 500 °C, el cual finalmente se define como una banda (1280  $\text{cm}^{-1}$ ) al alcanzar los 900 °C. El desdoblamiento de la banda única inicial puede estar relacionado con el cambio de simetría del átomo de azufre central [106], indicando que la coordinación de los grupos sulfato empiezan a cambiar antes de su descomposición térmica.



**Figura 43. Área de la banda de absorción de las especies sulfato de las AAP-sulfúricas.**

En la Figura 44, se muestra el conjunto de espectros infrarrojo de las alúminas oxálicas obtenidos entre 100 y 1300 °C. El área de las bandas no resueltas de los oxalatos centradas a 1547 y 1465  $\text{cm}^{-1}$  (Figura. 45) también muestra una disminución continua con la temperatura con una caída drástica alrededor de los 900 °C, en concordancia con la pérdida de masa de la curva de TGA correspondiente confirmando que esta pérdida está relacionada con la eliminación de los oxalatos. Pero, en este caso, junto con la disminución de la intensidad de estas bandas, también se forma una nueva centrada a los 2342  $\text{cm}^{-1}$ . La temperatura de inicio de esta banda está alrededor de los 500 °C, y su intensidad aumenta con la temperatura entre los 500 y 800 °C, disminuyendo fuertemente a los 900 °C y desapareciendo finalmente alrededor de los 1200 °C. Esta banda centrada a 2342  $\text{cm}^{-1}$  se puede asociar con la presencia de dióxido de carbono en coordinación monodentada [111] y por extrapolación puede estar relacionada, en este caso, a la presencia de grupos carboxilato monodentados. La evolución combinada de las bandas iniciales de oxalato y la nueva a 2342  $\text{cm}^{-1}$  se presenta en la Figura 44. De lo anterior se puede concluir que un número importante de los grupos carboxilato cambian de una coordinación bidentada a una monodentada antes de ser eliminados térmicamente como dióxido de carbono. Una vez más, se confirma que la coordinación de las especies aniónicas empiezan a cambiar en la fase de alúmina amorfa, claramente antes de su descomposición térmica.

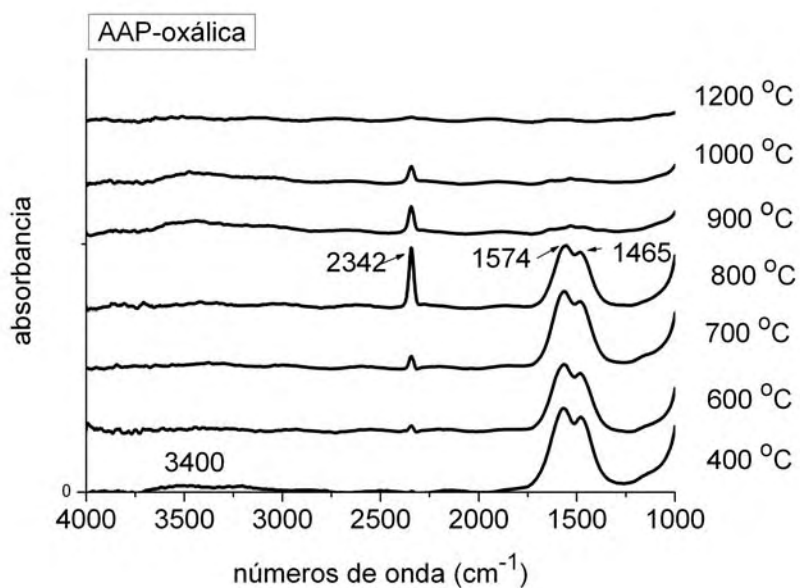


Figura 44. Espectros infrarrojo de las AAP-oxálica obtenidos a diferentes temperaturas entre 400 y 1300 °C

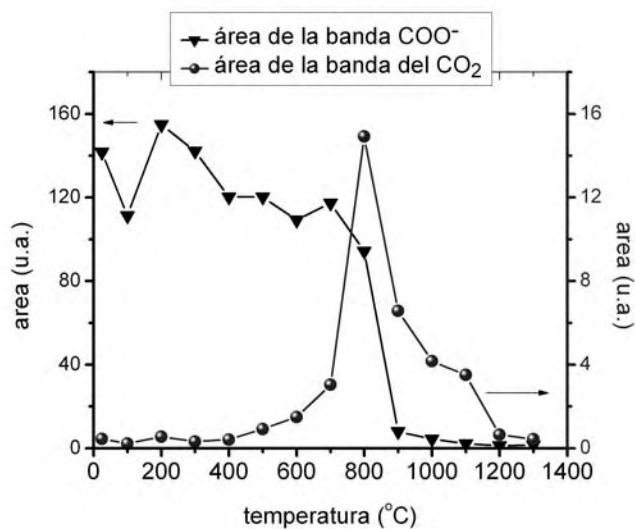
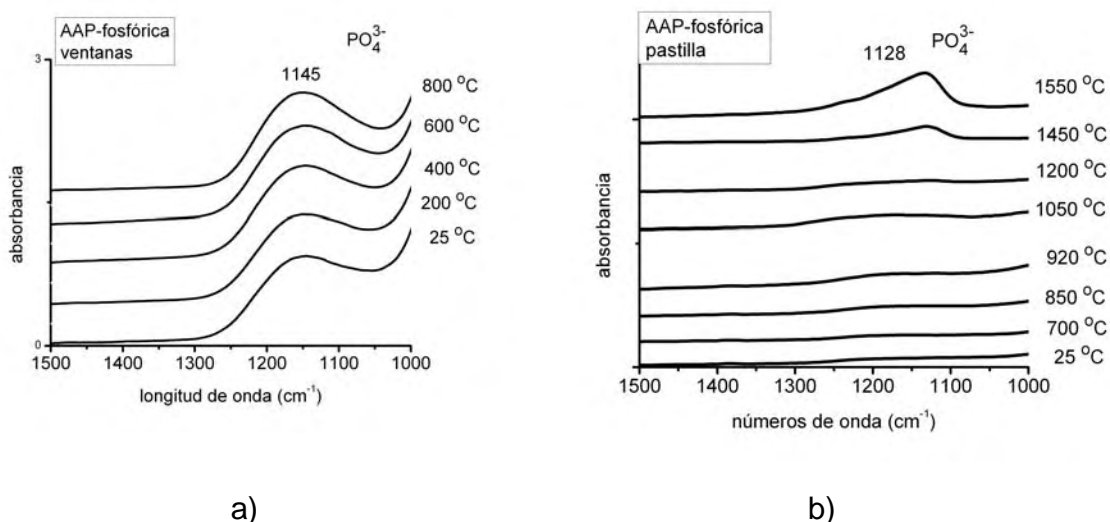


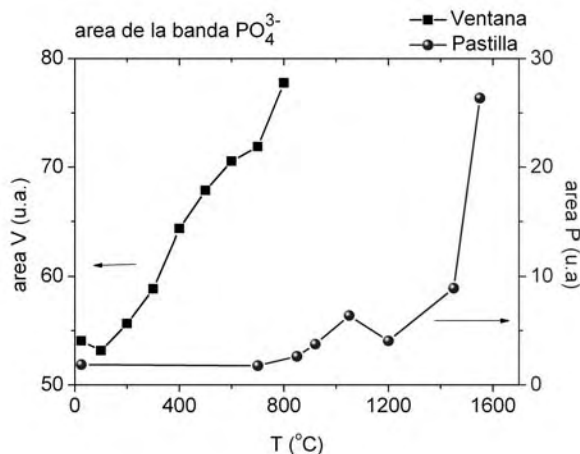
Figura 45. Evolución con la temperatura del área bajo la curva de las bandas de absorción relacionadas con los aniones oxalato y la banda de CO<sub>2</sub>.

Finalmente la Figura 46a muestra el conjunto de espectros infrarrojo de las películas de AAP fosfóricas tratadas desde temperatura ambiente hasta 800 °C; por arriba de esta temperatura no es posible conservar la película de alúmina integra para obtener los espectros a mayores temperaturas. Siguiendo el área de la banda centrada a 1145  $\text{cm}^{-1}$ , Figura 47 (triángulos), se observa que ésta crece con la temperatura. A fin de confirmar esta anomalía se obtienen los espectros infrarrojo de un nuevo conjunto de muestras usando la técnica estándar de pastilla de KBr de AAP-fosfóricas tratadas entre 700 y 1550 °C, las que se pueden observar en la Figura 46b. La Figura 47 (círculos) muestran la evolución de la intensidad de la banda a 1145  $\text{cm}^{-1}$  desde 700 hasta 1550 °C; debido a la dilución de la muestra con KBr su intensidad inicial es ahora mucho menor que en las películas de alúmina (triángulos), sin embargo en términos relativos se mantiene su crecimiento con la temperatura, particularmente por arriba de los 1400 °C, esto es, cuando la fase cristalina del  $\text{AlPO}_4$  empieza a formarse. Entonces, asumiendo que la cantidad de fosfatos en la muestra permanece constante se debe concluir que el aumento en el área de la banda debe ser explicado por el aumento en la cristalinidad de la fase fosfato.

El espectro de las pastillas de KBr con AAP-fosfórica, (Figura 48) no sólo permite la observación de la tendencia del área de la banda, sino también la evolución de las bandas de vibración Al-O y aún de la formación del  $\text{AlPO}_4$ . La banda casi sin forma por abajo de los 1000  $\text{cm}^{-1}$  de la muestra tratada a 700 °C representa la estructura amorfa, mientras que, las banda compleja, ancha y no bien resuelta presente entre los 850 y 1200 °C es típica de las alúminas de transición. Finalmente, el conjunto de las bandas estrechas de la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se identifican fácilmente por arriba de los 1400 °C [104].

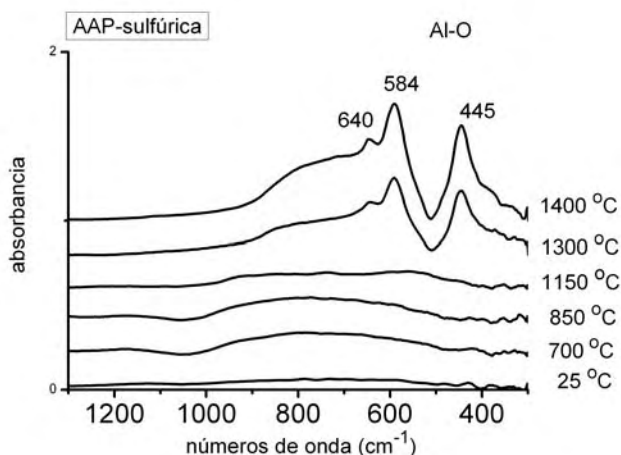


**Figura 46. Espectros infrarrojo de las AAP-fosfóricas tratadas a diferentes temperaturas.**



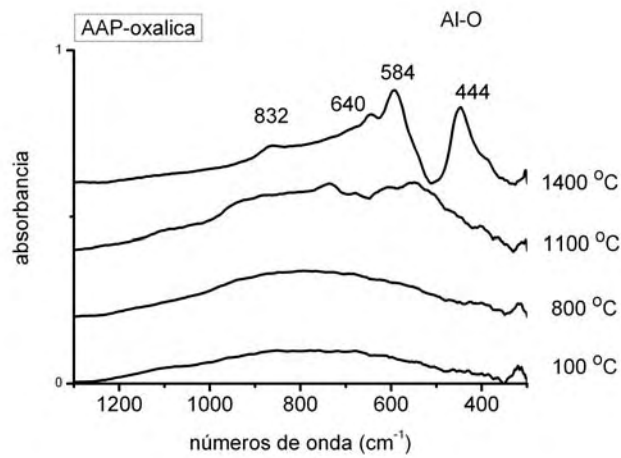
**Figura 47. Evolución del área bajo la curva de las bandas de absorción relacionadas con los aniones oxalato y la banda de CO<sub>2</sub> con la temperatura de tratamiento.**

Por último, para observar la evolución de las bandas de absorción de las vibraciones Al-O al aumentar la temperatura se preparan pastillas de KBr. En las Figuras 48, 49 y 50 se muestran los espectros de las AAP sulfúrica, oxálica y fosfórica tratada a diferentes temperaturas. La banda ancha entre 1250 cm<sup>-1</sup> y 400 cm<sup>-1</sup> de las muestras tratadas a temperaturas por debajo de los 1000 °C representa la estructura amorfa de las alúminas. Los espectros tomados después de pasar la primera transición exotérmica presentan una banda compleja y poco resuelta típica de las alúminas de transición. Por arriba de los 1300 °C se observan el conjunto de bandas angostas características de la alfa alúmina [104].

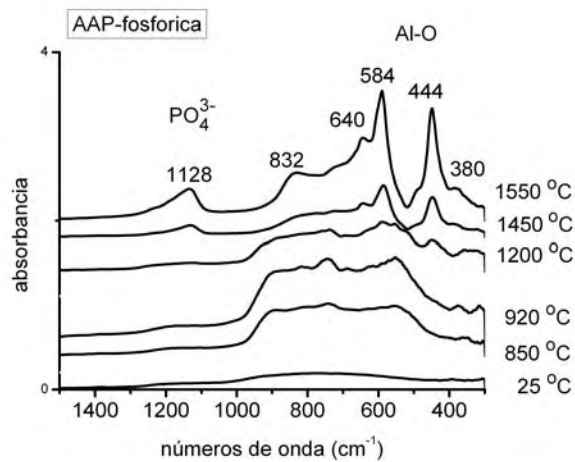


**Figura 48. Espectros infrarrojo de las AAP-sulfúrica en la zona de las bandas de absorción de las vibraciones Al-O a diferentes temperaturas.**





**Figura 49. Espectros infrarrojo de las AAP-oxálica en la zona de las bandas de absorción de las vibraciones Al-O a diferentes temperaturas.**



**Figura 50. Espectros infrarrojo de las AAP-fosfórica en la zona de las bandas de absorción de las vibraciones Al-O a diferentes temperaturas.**

### **3.1.5 Caracterización morfológica de las AAP**

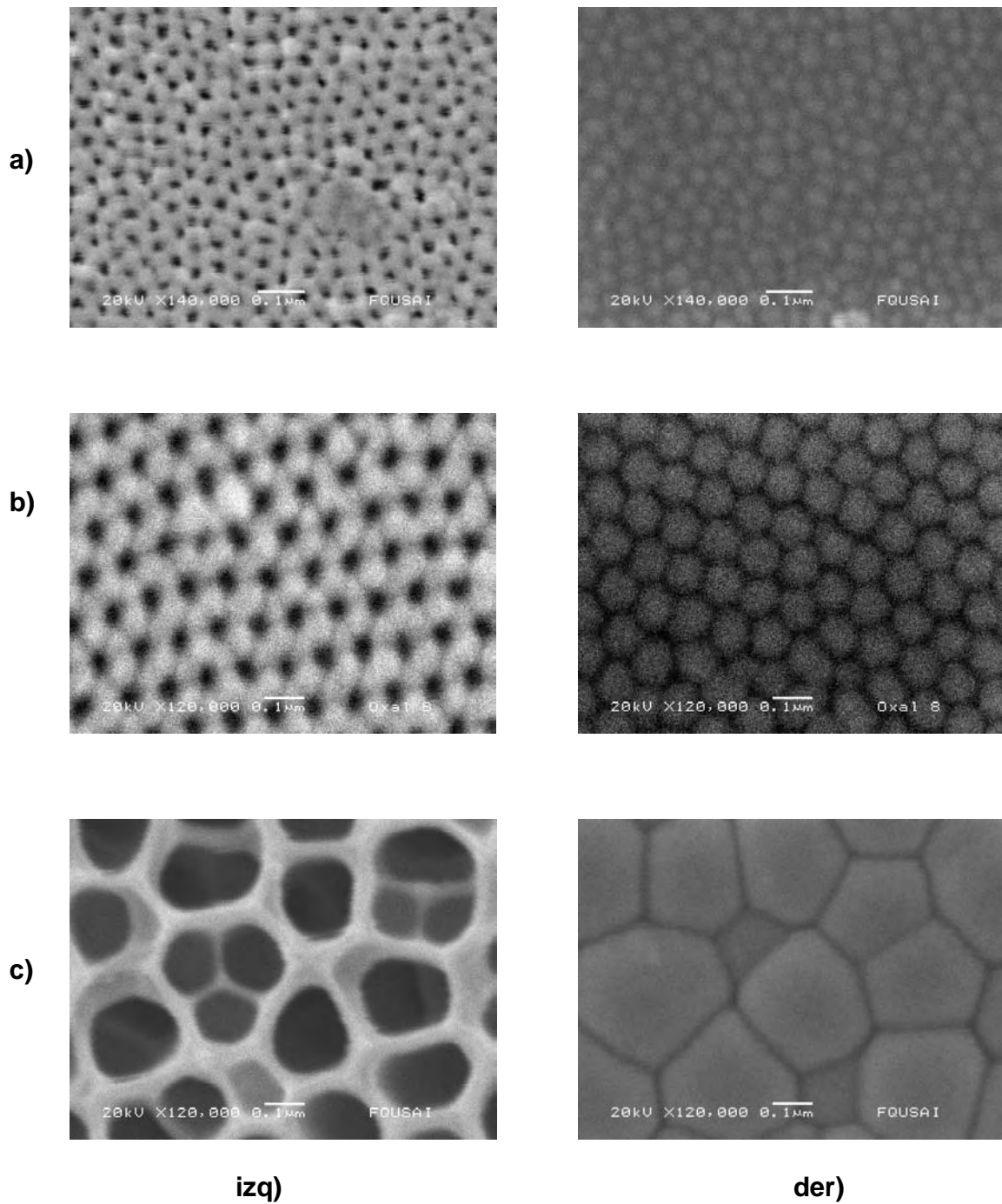
#### **Imágenes por SEM de la capa barrera y de la capa porosa**

Las imágenes de la capa barrera y de la capa porosa se muestran en la Figura 51 para cada una de las películas de AAP. En la Tabla 9 se dan los valores de los diámetros de celda y de poro en cada caso. La distribución de tamaños de poro para las alúminas sulfúrica y oxálica es bastante regular, aunque en la oxálica hay un mayor ordenamiento hexagonal en el arreglo de los poros. Por el contrario, en las alúminas fosfóricas la distribución de tamaños es muy amplia, entre 152-247 nm de diámetro. Comparando los valores de la Tabla 1 se aprecia que las condiciones experimentales de voltaje y temperatura para las alúminas fosfóricas están alejadas de los valores reportados como óptimos para obtener un ordenamiento en este tipo de alúminas anódicas. Sin embargo, estas películas porosas se pueden emplear para la fabricación de nanoestructuras en las que no importe demasiado el ordenamiento.

**Tabla 9. Parámetros geométricos de las AAP, diámetros de poro  $D_p$ , diámetro de celda  $D_c$  y porosidad P.**

Plantilla	$D_p$ (nm)	$D_c$ (nm)	P %
AAP-sulfúrica	22	60	12
AAP-oxálica	43	108	12
AAP-fosfórica	152-247	305	----

El parámetro P se define como la fracción de superficie  $P=(\pi/2\sqrt{3})(D_p/D_c)^2$  ocupada por los poros en las plantillas, donde  $D_p$  y  $D_c$  son el diámetro de poro y de celda respectivamente. En el caso de las alúminas porosas el valor de P da una idea de la densidad de nanoalambres por unidad de superficie de un medio magnético al crecer nanoalambres de metales como el cobalto, níquel, hierro y sus aleaciones.



**Figura 51. Imágenes por SEM de la capa porosa (izq) y la capa barrera (der) de las AAP a) sulfúricas, b) oxálicas y c) fosfóricas.**

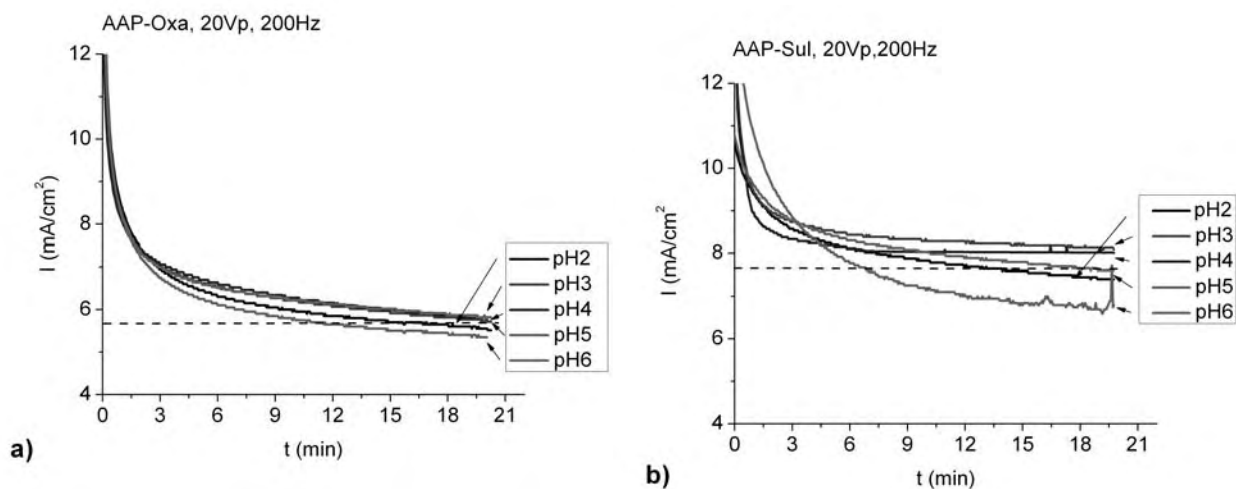
### 3.2 NANOALAMBRES DE COBALTO

Se considera sólo dos tipos de plantillas porosas, las AAP-oxálicas y AAP-sulfúricas, y se realiza el depósito electroquímico de cobalto en el interior de los poros en la modalidad de corriente alterna. El estudio de la estructura y propiedades magnéticas de los nanoalambres se realiza en función del tamaño de poro y del pH inicial del electrolito utilizado durante el depósito. Los resultados obtenidos se comparan con lo reportado en la literatura en relación a nanoalambres depositados por corriente directa para establecer las diferencias y similitudes entre ambos modos de electrodeposición.

#### 3.2.1 Electrodepósito AC de los nanoalambres de cobalto a diferentes valores de pH

En la Figura 52 se muestran las mediciones de densidad de corriente contra tiempo obtenidas durante el depósito electroquímico por corriente alterna de los nanoalambres de cobalto a diferentes valores de pH. La densidad de corriente medida corresponde al valor rms de la corriente normalizada por unidad de área que pasa por el circuito de la celda. El voltaje alterno aplicado es de  $20 V_p$  a una frecuencia de 200 Hz por 20 minutos. Las dos plantillas utilizadas para formar los arreglos de nanoalambres cuentan con una porosidad,  $P$ , de 0.12 (sección 3.1.5) y una densidad de poros  $1.2 \times 10^{10}$  poros/cm<sup>2</sup> y  $2.6 \times 10^{10}$  poros/cm<sup>2</sup> respectivamente para las plantillas AAP-oxálicas y sulfúricas [79]. El diámetro de los nanoalambres es de 38 y 23 nm aproximadamente, lo que se estima para los dos tipos de plantilla considerando los voltajes de anodizado de 40 V y 20 V utilizados en cada caso para el crecimiento de las películas porosas.

Como se puede observar en las curvas obtenidas, utilizando las plantillas AAP-oxálicas (Figura 52a), el valor de la densidad de corriente es de alrededor de  $5.6 \text{ mA/cm}^2$ , sin mucho efecto por el valor de pH del electrolito utilizado en cada depósito. En la Figura 52b se muestra las curvas de densidad de corriente contra tiempo de los nanoalambres de cobalto crecidos en plantillas de AAP-sulfúrica, en estas muestras las condiciones de voltaje, frecuencia y tiempo de depósito se mantuvieron igual; incluyendo el voltaje de anodizado al final de la etapa de crecimiento de las alúminas, que fue de 16 V. Para estas plantillas las densidades de corriente que se obtuvieron están entre  $6.7$  y  $8.2 \text{ mA/cm}^2$ , sólo ligeramente mayor que en el caso de las plantillas oxálicas, esta diferencia podría explicarse como sigue. Aunque el voltaje de anodizado al final de la etapa de crecimiento de las películas porosas es el mismo, el espesor de la capa barrera podría no ser igual, ya que el material de la base de los poros es diferente en cuanto a su composición y distribución de especies aniónicas (sección 3.1). Esto podría afectar tanto la manera en la que se restablecen las condiciones de estado estacionario al ir reduciendo el voltaje de anodizado, así como en la capacidad conductora de la capa barrera en las diferentes plantillas.

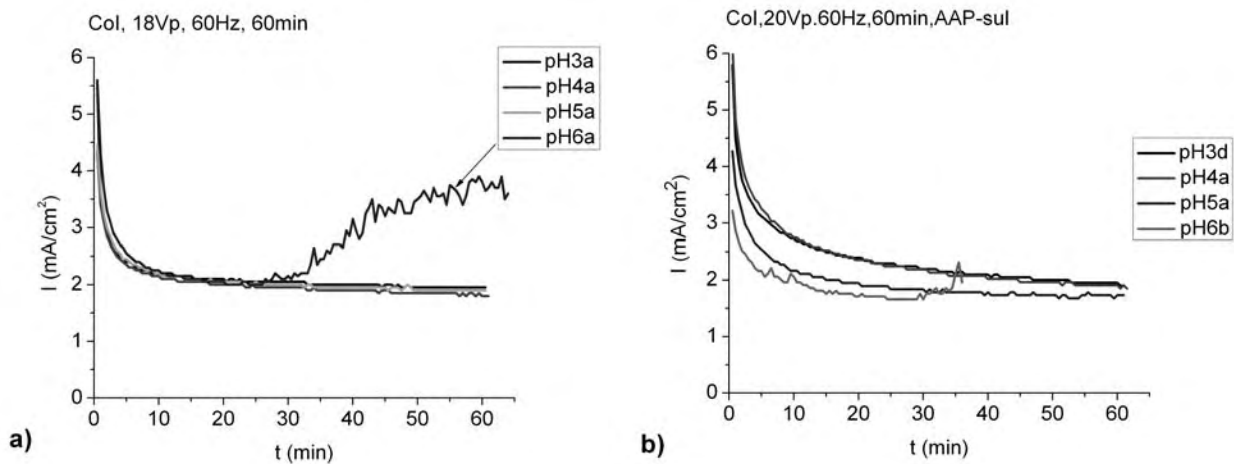


**Figura 52. Curvas de densidad de corriente contra tiempo en plantillas AAP-oxálicas a) y plantillas sulfúricas b), usando un voltaje de depósito de 20 V<sub>p</sub> y una frecuencia de 200 Hz.**

Otro de los parámetros que influyen en la conducción de la capa barrera es la frecuencia del voltaje de depósito, se sabe que cuando la frecuencia aumenta la impedancia del circuito electroquímico baja y por tanto aumenta la densidad de corriente [71]. En la Figura 53 se muestran las curvas de densidad de corriente contra tiempo obtenidas disminuyendo el valor de la frecuencia de depósito a 60 Hz, conservando igual el valor de los otros parámetros. Los valores de la densidad de corriente disminuyeron a valores de alrededor de 2 mA/cm<sup>2</sup> independientemente del tipo de plantilla. A diferencia de las condiciones de depósito anteriores, en este tipo de muestras el depósito no es muy uniforme en los poros, especialmente al utilizar el electrolito de pH 6 para el cual la curva de  $I$  vs  $t$  no logra estabilizarse, sobre todo en la plantilla AAP-oxálica. Estas muestras se repitieron al menos dos veces más sin conseguir buenos resultados, lo cual nos lleva a sugerir que la conducción de la capa barrera es afectada no sólo por el valor de la frecuencia utilizada, sino también por la composición del electrolito.

Estos resultados, por un lado muestran que la corriente medida en la celda electrolítica no es afectada fuertemente por el pH; en cambio, al disminuir la frecuencia del voltaje de depósito disminuye la densidad de corriente, tal y como se observa en las curvas correspondientes al pasar de 200 Hz a 60 Hz para el mismo voltaje de depósito (Figuras 52 y 53). Este último punto es de esperarse debido al aumento de la impedancia; sin embargo el llenado de los poros no se consigue, aún prolongando el tiempo de depósito. Por tal motivo se podría pensar en la existencia de un umbral de valor de voltaje AC que de no ser alcanzado impide el crecimiento adecuado de los nanoalambres. Desde el punto de vista del contenido de especies químicas en el electrolito, la dinámica de crecimiento puede ser muy compleja ya que

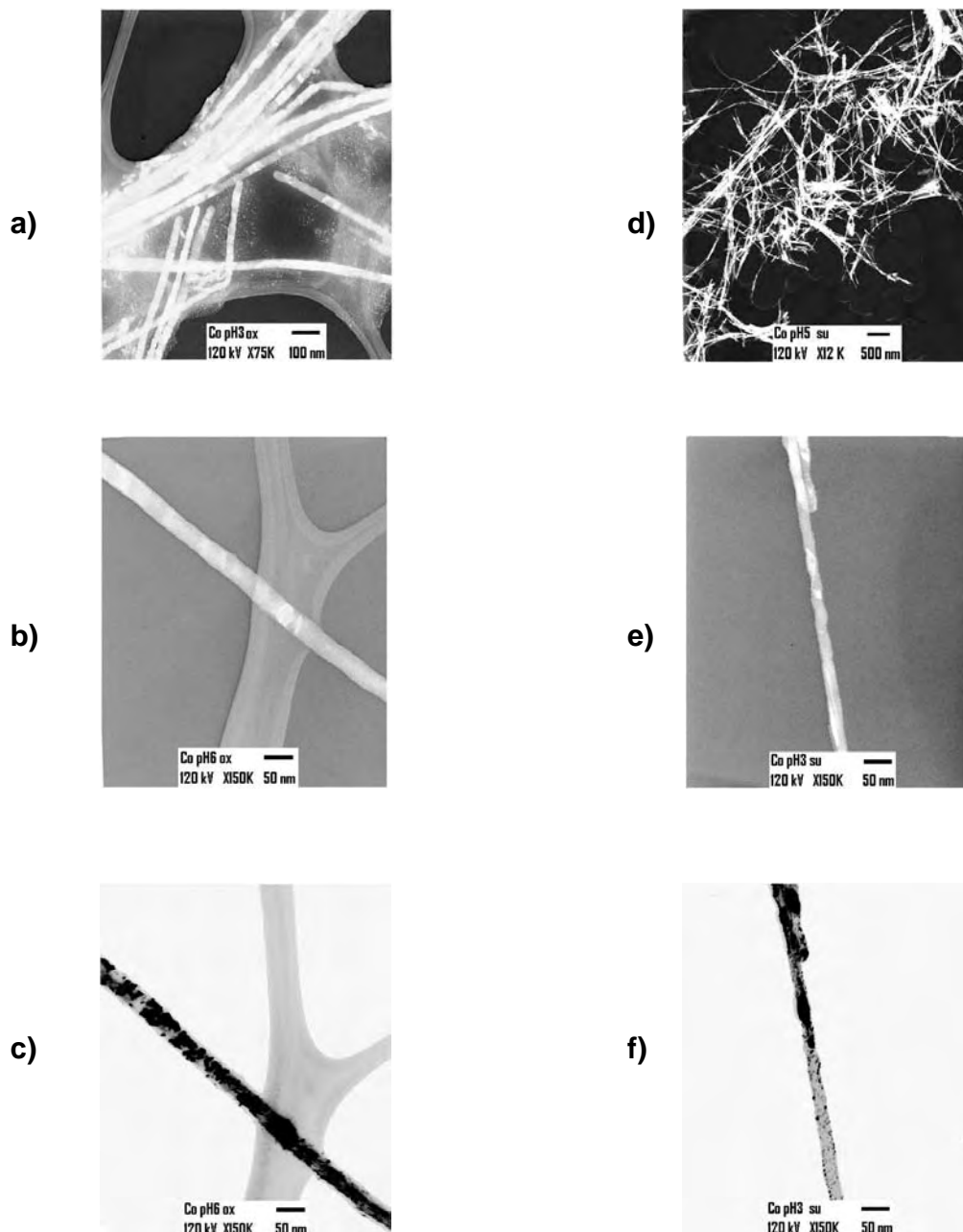
el valor de pH local en el interior de los poros es difícil de controlar. En la sección 1.2.1 se explicó brevemente las reacciones que se llevan a cabo durante el depósito de cobalto en películas continuas y su extrapolación a depósitos usando corriente directa en plantillas porosas [78]; sin embargo las características conductoras de la capa barrera añaden un factor que es determinante para el depósito del cobalto metálico. Por tanto, se sugiere un estudio más profundo acerca de las propiedades conductoras de la capa barrera en función del espesor, de la composición y los mecanismos de transporte de carga en función de la frecuencia.



**Figura 53. Curvas de densidad de corriente contra tiempo en plantillas AAP-oxálicas a) y plantillas sulfúricas b), usando un voltaje de depósito de 20 V<sub>p</sub> y una frecuencia de 60 Hz.**

### 3.2.2 Microestructura de los nanoalambres

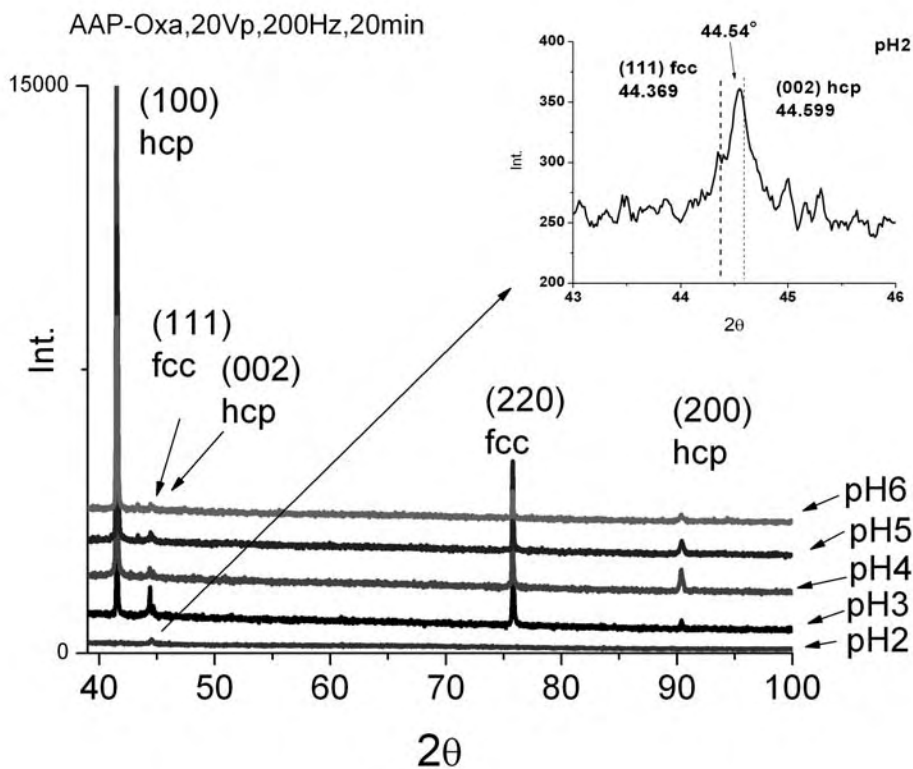
En la Figura 54 se presentan las imágenes tomadas por microscopía electrónica de transmisión de los nanoalambres de cobalto fuera de las plantillas AAP-oxálica y sulfúrica. Para los dos tipos de plantilla, la longitud de los nanoalambres está entre 5 y 6  $\mu\text{m}$  para un tiempo de 20 minutos de depósito. El diámetro promedio medido sobre las imágenes es de 38 nm y 23 nm, respectivamente. Las imágenes de la Figura 54 tomada en campo oscuro muestran la naturaleza policristalina de los nanoalambres, este aspecto se presentó independientemente del valor de pH del electrolito utilizado o tipo de plantilla. La imagen en campo claro (Figura 54c y f) muestra que la superficie de los nanoalambres es rugosa, este aspecto se puede atribuir al tipo de crecimiento por corriente alterna, en el que sólo la mitad del ciclo catódico es empleado para el depósito. Debido a la complejidad para estudiar la microestructura mediante los patrones de difracción de electrones se optó por hacer el estudio utilizando difracción de rayos-X, manteniendo los nanoalambres en las plantillas. Para evitar la interferencia del sustrato de aluminio, éste se elimina completamente y puesto que la alúmina anódica es amorfa sólo se obtiene la señal del cobalto electro depositado.



**Figura 54.** Imágenes por TEM de los nanoalambres de cobalto electrodepositados en las plantillas de alúmina anódica porosa oxálica (a, b y c) y sulfúrica (d, e y f). En campo oscuro a, b, d y e. En campo claro c y f.

Los patrones de difracción de rayos-X, de los arreglos de nanoalambres crecidos en plantillas de AAP-oxálicas a valores de pH 3, 4, 5 y 6, muestran que la fase mayoritaria del cobalto es la de empaquetamiento hexagonal compacto (hcp), con un marcado crecimiento preferencial del plano (100) paralelo al plano de la

plantilla. En el caso de los nanoalambres depositados a pH 2 sólo se observa un máximo de difracción de muy poca intensidad localizado a  $2\theta=44.54^\circ$ . Este máximo se encuentra entre las reflexiones de los planos (002) de la misma fase hexagonal y el plano (111) de la fase cúbica, recuadro de la Figura 55. Debido al ensanchamiento del máximo de difracción, debido al tamaño pequeño de cristalitos, no se puede afirmar categóricamente la existencia de una mezcla de fases; sin embargo, como el máximo de la reflexión en  $44.54^\circ$  está más cercano a la reflexión del plano (002) se asigna esta fase.

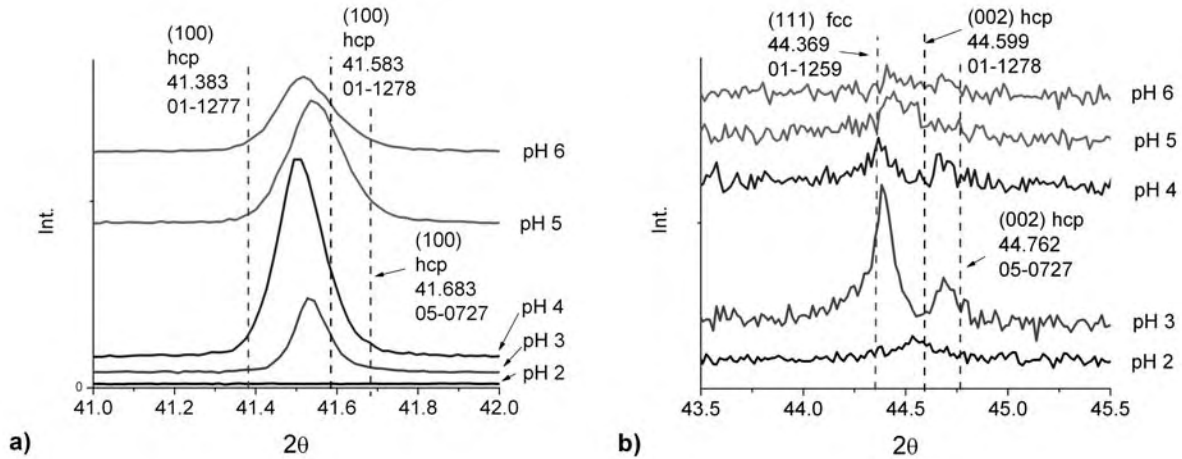


**Figura 55.** Difractograma de los nanoalambres de cobalto de 38 nm de diámetro depositados a diferentes valores de pH en AAP-oxálica. El único máximo de difracción de los nanoalambres depositados a pH 2 se muestra en el recuadro de la figura.

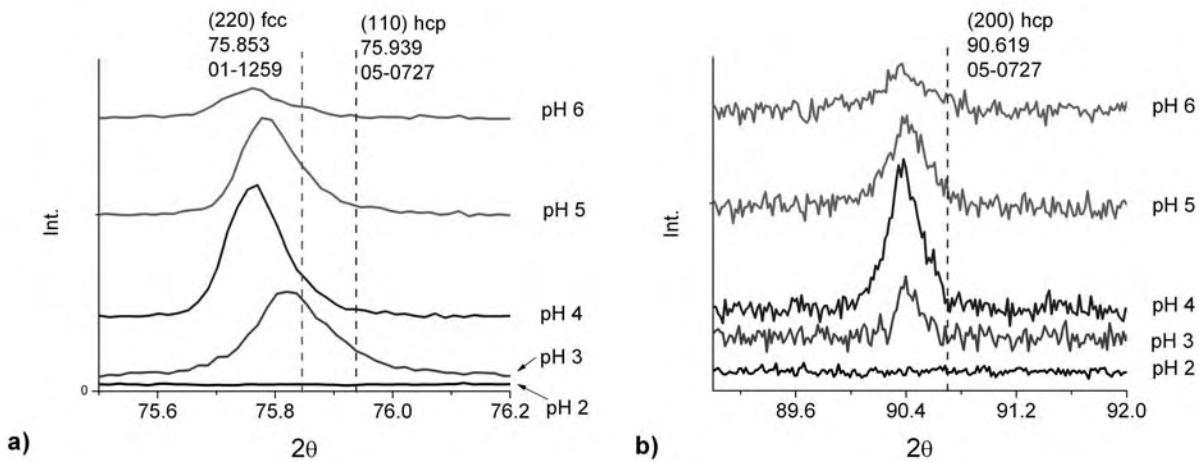
En la Figura 56 y 57 se examinan los difractogramas en cuatro zonas donde se encuentran los principales máximos de difracción de las fases del cobalto. Entre  $41.0^\circ$  y  $42.0^\circ$  se observa el máximo de difracción que corresponde a la reflexión del plano (100) de la fase hcp del cobalto, donde se puede apreciar que de las tres fichas consultadas la 01-1278 tiene el valor más próximo ( $41.583^\circ$ ) al valor experimental obtenido para el conjunto de muestras ( $\sim 41.53^\circ$ ). En el siguiente intervalo se encuentran un par de máximos entre  $43.5^\circ$  y  $45.5^\circ$ , en estas gráficas se puede observar que para los nanoalambres crecidos a pH 3 muestran un máximo de



reflexión correspondiente al plano (111) de la fase cúbica (01-1259) y otro al plano (002) de la fase hexagonal que se encuentra entre los valores consultados en dos fichas, la 01-1278 y 05-0727. Para los nanoalambres crecidos a pH 4, disminuyen apreciablemente la intensidad de esos máximos y para los nanoalambres crecidos a pH 5 y 6, la señal presente es comparable al nivel de ruido presente en los difractogramas.



**Figura 56. Difractogramas de los nanoalambres de cobalto de 38 nm de diámetro depositados a diferentes valores de pH en el intervalo entre 41°-45°.**



**Figura 57. Difractogramas de los nanoalambres de cobalto de 38 nm de diámetro depositados a diferentes valores de pH entre 75° y 92°.**

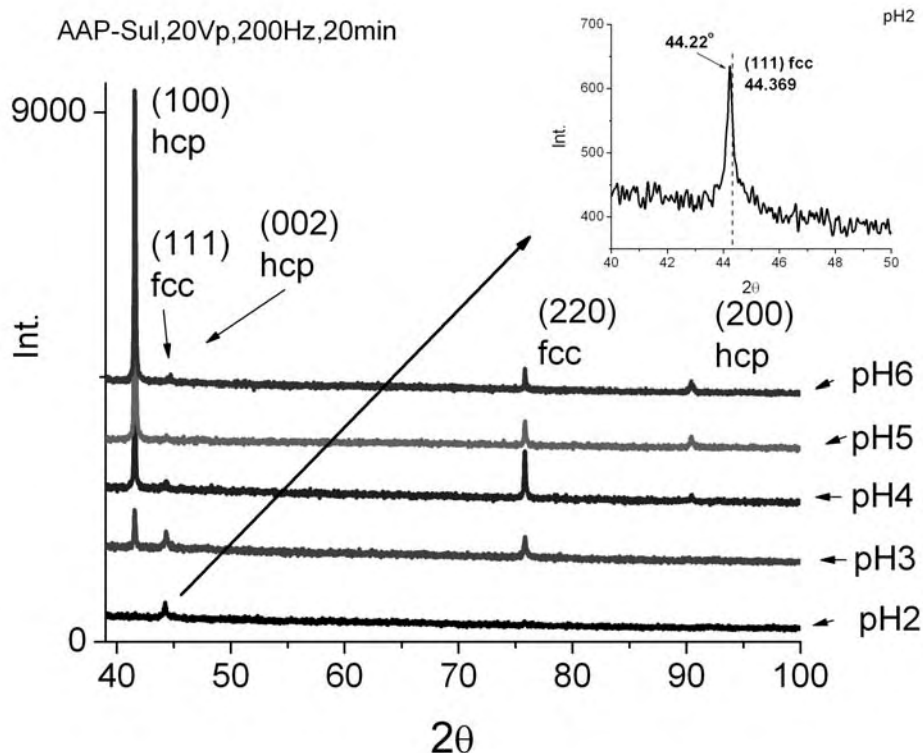
En la Figura 57a los máximos de difracción se encuentran a valores ligeramente por debajo de los las reflexiones reportadas para los planos (220) de la fase cúbica (75.853°, 01-1259) y (110) de la fase hexagonal (75.939°, 05-0727),

siendo el primero el más próximo. Por último, entre  $89^\circ$  y  $92^\circ$  el máximo de difracción observado alrededor de  $90.38^\circ$  en las distintas muestras se puede aproximar a la reflexión del plano (200) de la fase hcp según la ficha 05-0727 ( $90.619^\circ$ ), Figura 57b.

Al considerar las intensidades relativas de los máximos de difracción se observa que para los máximos correspondientes a los planos (100) y (200), sus intensidades dependen del pH del depósito, de pH 3 a 4 aumenta su intensidad relativa, mientras que de 5 a 6 disminuye. Este comportamiento no se ve relacionado con la disminución o aumento con el máximo correspondiente a la reflexión del plano (002) de la fase hexagonal, lo cual nos indica que no hay cambio en la dirección del eje-c con respecto al eje de los nanoalambres, manteniéndose siempre perpendicular a este. Con respecto a las reflexiones de los planos (111) y (220) de la fase cúbica, sus intensidades disminuyen a medida que aumenta el pH del depósito lo cual indica la disminución de esta fase (ver Tabla 7).

En la Figura 58 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de los arreglos de nanoalambres crecidos en plantillas de AAP-sulfúricas a valores de pH 2, 3, 4, 5 y 6; donde se observa un comportamiento similar al de los nanoalambres crecidos en AAP-oxálica. Aquí también la fase mayoritaria es la del empaquetamiento hexagonal compacto (hcp) con un marcado crecimiento preferencial del plano (100) paralelo al plano de la plantilla. En el caso de los nanoalambres depositados a pH 2 también se vuelve a observar un sólo máximo de difracción, pero esta vez más estrecho y localizado a  $2\theta=44.22^\circ$ , que se encuentra próximo a las reflexiones del plano (111) de la fase cúbica del cobalto (44.369, 01-1259).

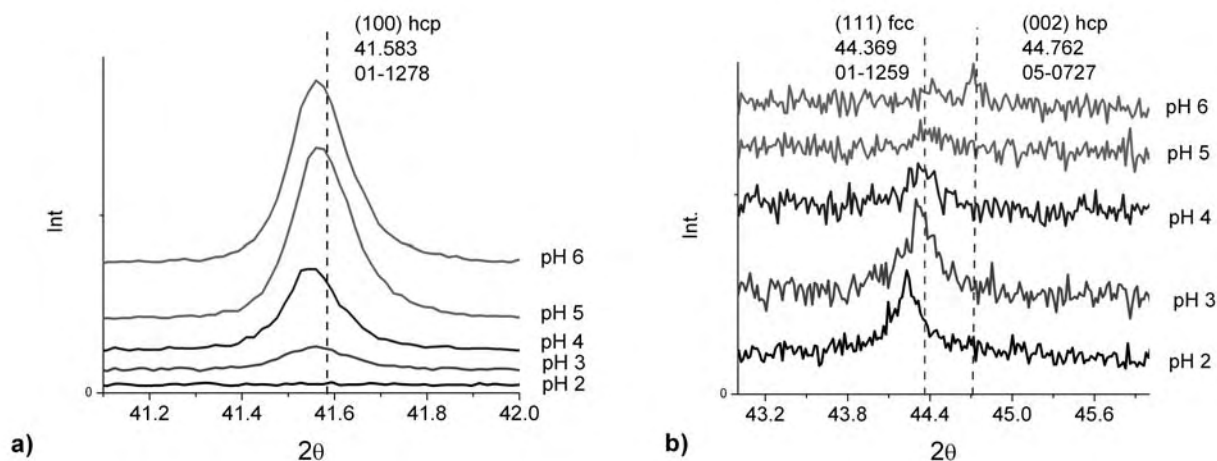
Se consideran las mismas zonas que en los difractogramas de las AAP-oxálicas y se analizan los resultados para los nanoalambres depositados en las AAP-sulfúricas. En las Figuras 59a y b se tiene lo siguiente: entre  $41.0^\circ$  y  $42.0^\circ$  se observa el máximo de difracción muy próximo a  $2\theta=41.583^\circ$  que corresponde al plano (100) de la fase hcp del cobalto (01-1278). En el siguiente intervalo, entre  $43.2^\circ$  y  $45.6^\circ$ , se observa que sólo para las muestras depositadas a pH 2 y 3 se puede apreciar un máximo de difracción ( $\sim 44.51^\circ$ ) cercano a la reflexión del plano (111) correspondiente a la fase cúbica del cobalto de la tarjeta 01-1259 ( $44.369^\circ$ ). Para las muestras a pH 4, 5 y 6 disminuyen notablemente la intensidad de estos máximos. En la Figura 60a, entre  $75.5^\circ$  y  $76.2^\circ$  los máximos de difracción se encuentran a valores ligeramente por debajo de los reportados para las reflexiones de los planos (220) de la fase cúbica ( $75.853$ , 01-1259) y (110) de la fase hexagonal ( $75.939$ , 05-0727), siendo el primero el más próximo. Por último, entre  $89.2^\circ$  y  $92.0^\circ$ , sólo en las muestras de pH 5 y 6 se observa un máximo de difracción alrededor de  $90.38^\circ$  que se puede aproximar a la reflexión del plano (200) de la fase hcp según la ficha 05-0727 ( $90.619^\circ$ ), Figura 60b.



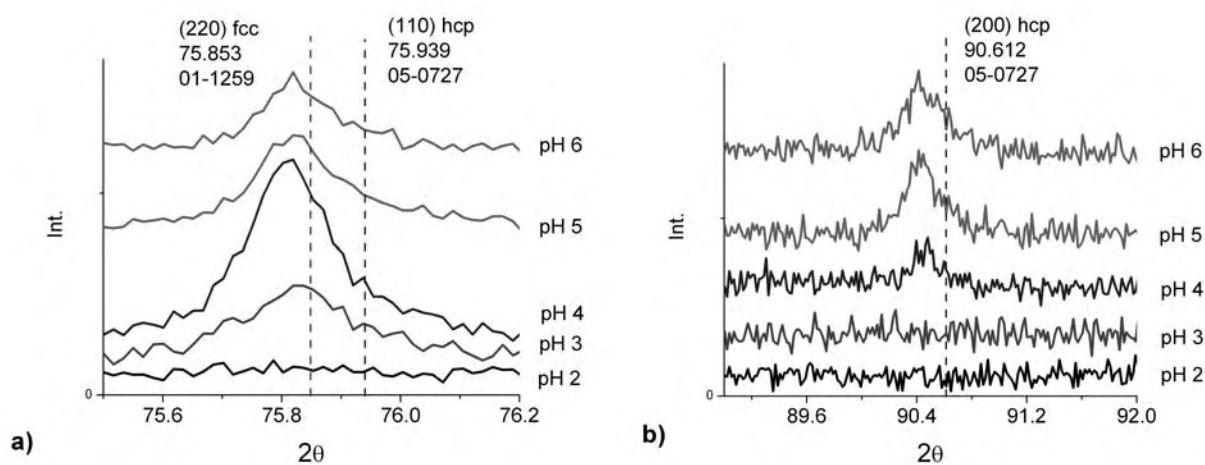
**Figura 58.** Difractogramas de los nanoalambres de cobalto de 23 nm de diámetro depositados a diferentes valores de pH en AAP-sulfúrica. El único máximo de difracción de los nanoalambres depositados a pH 2 se muestra en el recuadro de la figura.

Al considerar nuevamente las intensidades relativas de los máximos de difracción, se observa que para los máximos correspondientes a los planos (100) y (200), sus intensidades dependen del pH del depósito, en este caso se observa que la intensidad de estos máximos aumenta al incrementarse el pH. Sin embargo, este comportamiento no se ve relacionado con la disminución del máximo correspondiente al plano (002) de la fase hexagonal, lo cual nos indica que no hay cambio en la dirección del eje-c con respecto al eje de los nanoalambres, manteniéndose siempre perpendicular a este. Con respecto a la fase cúbica, la intensidad de los máximos correspondientes a los planos (111) y (220) tienen un comportamiento distinto; mientras la intensidad de la reflexión del plano (111) disminuye a medida que el pH aumenta, la intensidad de la reflexión del plano (220) aumenta entre pH 3 y 4 y luego disminuye al aumentar el pH del depósito de 5 y 6. Estos resultados podrían estar relacionados con la composición del electrolito donde a valores de pH alto se favorece más la formación de la fase hcp del cobalto. Por último, otro aspecto interesante es que las intensidades relativas de los máximos de difracción de los nanoalambres depositados en las AAP-sulfúricas disminuyen a la

mitad con respecto a los difractogramas de los nanoalambres de las plantillas AAP-oxálicas. Esto se podría atribuir a que la cantidad de cobalto por unidad de área es menor en estas plantillas ya que diámetro es menor y se conserva la misma altura de llenado AAP-sulfúricas, tal como lo muestran las imágenes por TEM.



**Figura 59** Difractogramas de los nanoalambres de cobalto de 23 nm de diámetro depositados a diferentes valores de pH entre  $41^\circ$  y  $46^\circ$ .



**Figura 60.** Difractogramas de los nanoalambres de cobalto de 23 nm de diámetro depositados a diferentes valores de pH entre  $75^\circ$  y  $92^\circ$ .

En la Tabla 7 se presenta el resumen de los resultados anteriores. Como se puede observar en los difractogramas obtenidos en ambos tipos de plantilla los máximos de difracción, tanto para las fases hexagonal compacta como la cúbica, se encuentran cercanos a los máximos reportados en las tarjetas JCPDS-International Center (anexo II). En la mayoría de los casos los máximos se encuentran desviados a valores por debajo de lo que se reporta. Para la asignación de las reflexiones en

ambas fases se necesita emplear dos tarjetas. Estos resultados podrían indicar que si bien la fase hexagonal está presente, el crecimiento de los cristalitas en el interior de los poros no es muy homogéneo dando origen a defectos en los planos cristalinos. Es más se ha reportado que la fase cúbica no es más que la acumulación de fallas de apilamiento de la fase hexagonal compacta [112].

**Tabla 7. Intensidad de los máximos de difracción de los planos presentes en los nanoalambres de Co depositados a diferente pH. Fases hexagonal compacta (hcp) y tipo cúbica (fcc).**

Plano →	AAP-oxálica (38 nm)					AAP-sulfúrica (23 nm)				
	(100) hcp	(111) fcc	(002) hcp	(220) fcc	(200) hcp	(100) hcp	(111) fcc	(002) hcp	(220) fcc	(200) hcp
pH ↓										
2	----	----	*69	----	----	----	**108	----	----	----
3	*576	113	30	**405	76	*144	134	----	**96	----
4	*2056	36	18	**471	194	*392	83	----	**171	33
5	*1419	66	----	**340	141	*818	----	----	**105	72
6	*947	----	----	**113	94	*853	----	~12	**69	93

(110), (002), (200) hcp: 05-0727

\*(100), (002) hcp: 01-1278

(111), (220) fcc: 01-1259

\*\* (220) fcc: 15-0806

Con respecto a los resultados reportados para arreglos de nanoalambres de cobalto crecidos por corriente DC en membranas de policarbonato, se muestra una clara diferencia, ya que bajo nuestras condiciones experimentales el cambio en la dirección del eje-c de perpendicular a paralelo al eje de los nanoalambres, no tiene lugar al aumentar el pH del electrolito. A excepción de los nanoalambres de pH 2 crecidos en AAP-sulfúricas, las fases fcc y la hcp del cobalto se encuentran presentes independientemente del valor de pH, donde la fase hcp se mantiene como la fase mayoritaria en todas las muestras. Otra diferencia notable es que a valores de pH 2 se obtuvo la fase hcp con el plano (002) paralelo al plano de la plantilla. Estas diferencias se podrían explicar en función del sobrepotencial que se aplica a la celda electroquímica. Mientras que para los depósitos de corriente directa se requieren potenciales de entre -1 y -1.2 volts (respecto a un electrodo de referencia) el depósito por corriente alterna los voltajes máximos se encuentran entre 15 y 20 volts. Donde gran parte de este sobrepotencial se emplea para permitir la conducción en la capa barrera y llevar a cabo el depósito del cobalto.

### 3.2.3 Propiedades magnéticas

En la Figura 61 se muestra los ciclos de histéresis magnética de los nanoalambres electrodepositados a pH 2, 3, 4, 5 y 6 en plantillas oxálicas. El campo magnético se aplica paralelo y perpendicular al eje de los nanoalambres haciendo un

barrido respectivamente entre  $\pm 8$  y  $\pm 12$  kOe. Los ciclos con mayor campo coercitivo se obtienen al aplicar el campo magnético en la dirección paralela (pa) al eje de los nanoalambres (eje-w); mientras que al aplicar el campo en la dirección perpendicular (pe) a este eje se obtienen los ciclos más angostos. Los ciclos de histéresis, al aplicar el campo magnético en la dirección paralela (pa) al eje de los nanoalambres, muestran que el campo coercitivo decrece a medida que aumenta el valor de pH, aunque para los valores de pH 4 y 5 se mantiene alrededor de los 700 Oe y por último a pH 6 baja a 640 Oe (Figura 62). El comportamiento que se observa de la razón de remanencia,  $M_r/M_s$ , es muy similar: el valor más alto (0.99) corresponde a la muestra de pH 2; mientras que a pH 4 y 5 los valores se encuentran alrededor de 0.50 y a pH 6 baja a 0.42, Figura 62. En general, las tendencias observadas en estos dos parámetros, el campo coercitivo y la razón de remanencia, están de acuerdo con la presencia de mezcla de fases del cobalto en las muestras. Por un lado, en la muestra a pH 2 la reflexión del plano (002) de la fase hcp se encuentra de manera preferencial paralelo al plano de la plantilla, de manera que la contribución de la anisotropía magnetocristalina se suma a la contribución de la anisotropía de forma. En el caso del pH 3 la anisotropía magnetocristalina compite con la anisotropía de forma ya que el eje-c de una gran cantidad de cristalitas se encuentra perpendicular al eje de los nanoalambres, de modo que la anisotropía efectiva a lo largo de los nanoalambres disminuye haciendo menor el campo coercitivo. En los nanoalambres crecidos a pH 4 y 5 no hay mucha diferencia en el valor del campo coercitivo (Tabla 8) lo que está de acuerdo con los resultados de los difractogramas ya que a pesar de que se percibe la disminución de la fase cúbica, no se espera que aumente el campo coercitivo ya que la contribución magnetocristalina sigue siendo opuesta a la contribución de la anisotropía de forma. Por último en los arreglos de nanoalambres de pH 6 persiste la fase hcp como fase mayoritaria con su eje-c perpendicular al eje de los nanoalambres, pero el campo coercitivo en esta muestra disminuye un poco más que en las dos muestras anteriores. Al considerar que las intensidades relativas de los máximos de difracción, en esta muestra disminuyen aún más que en las dos muestras anteriores, se podría suponer que el número de defectos en la estructura cristalina aumenta. Este hecho tiene dos consecuencias posibles, una sería que al generarse una estructura cristalina más desordenada haría disminuir la contribución de la anisotropía magnetocristalina que lleva a un aumento en anisotropía efectiva a lo largo de los nanoalambres; pero esto no va de acuerdo con la disminución del campo coercitivo. La otra posibilidad, es que al aumentar el número de defectos en la estructura cristalina lleva a un número mayor de sitios donde es posible nuclear una pared de dominio a lo largo de los nanoalambres; una cantidad mayor de paredes de dominio trae como consecuencia una disminución del campo coercitivo. Este punto se discute más adelante, después del análisis realizado para los nanoalambres de 23 nm de diámetro.

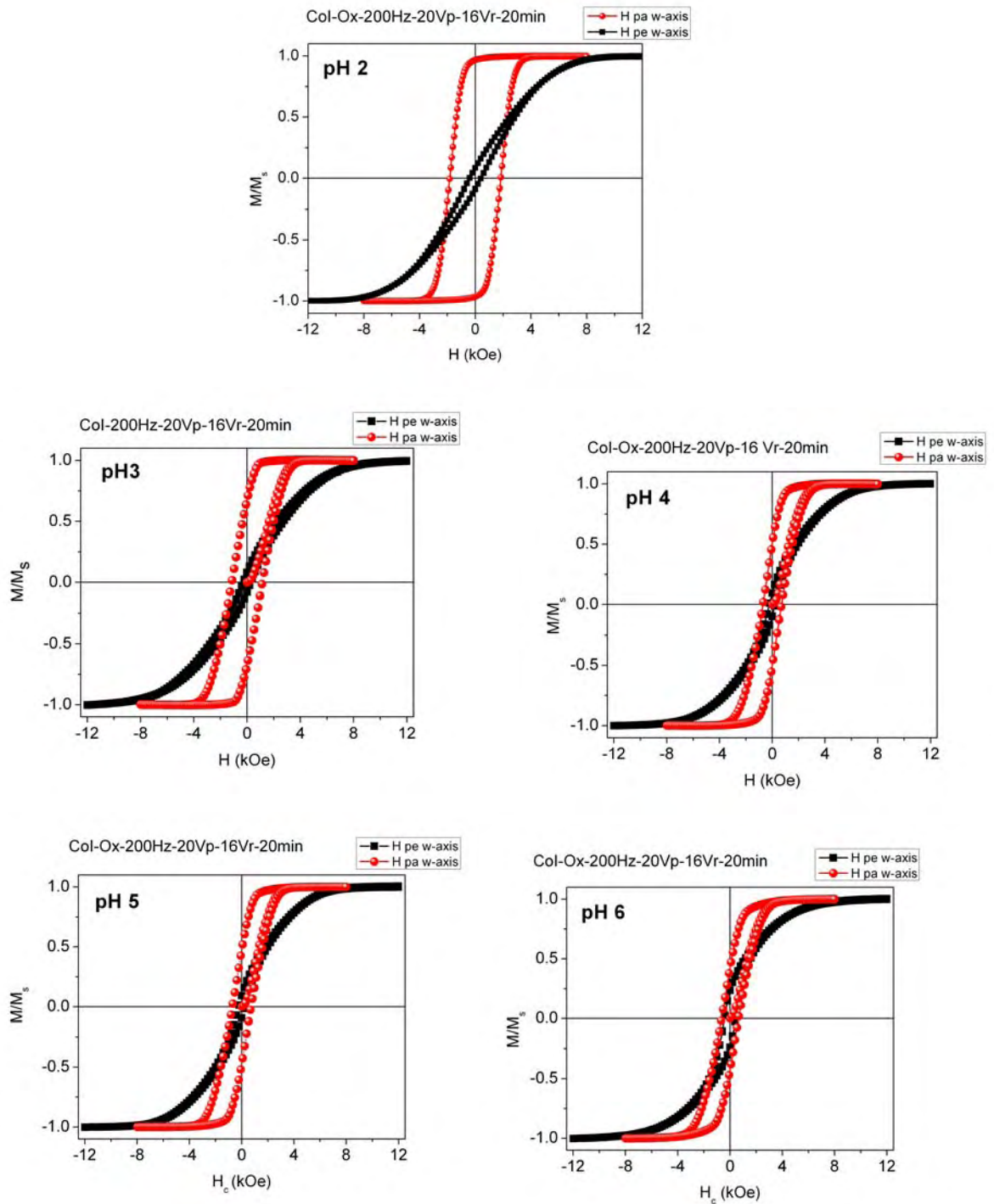
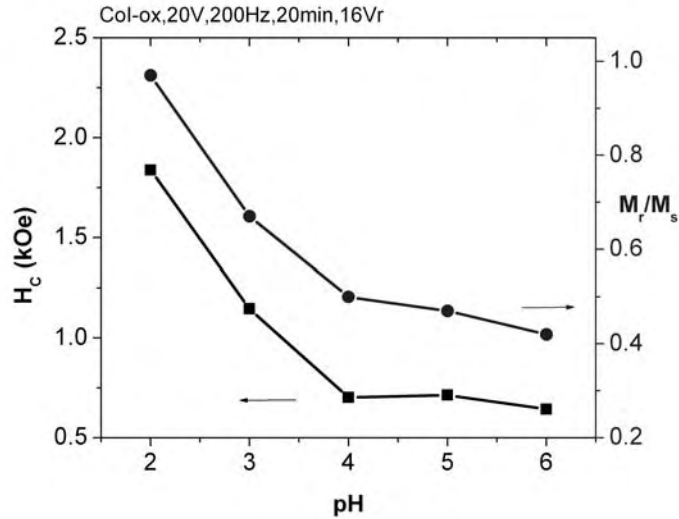


Figura 61. Ciclos de histéresis magnética de los nanoalambres de cobalto de 38 nm de diámetro depositados a diferentes valores pH en plantillas de AAP-oxálica.



**Figura 62.** Curvas de campo coercitivo y  $M_r/M_s$  contra valor de pH del electrolito de los arreglos de nanoalambres de 38 nm de diámetro. El campo aplicado es paralelo al eje de los nanoalambres

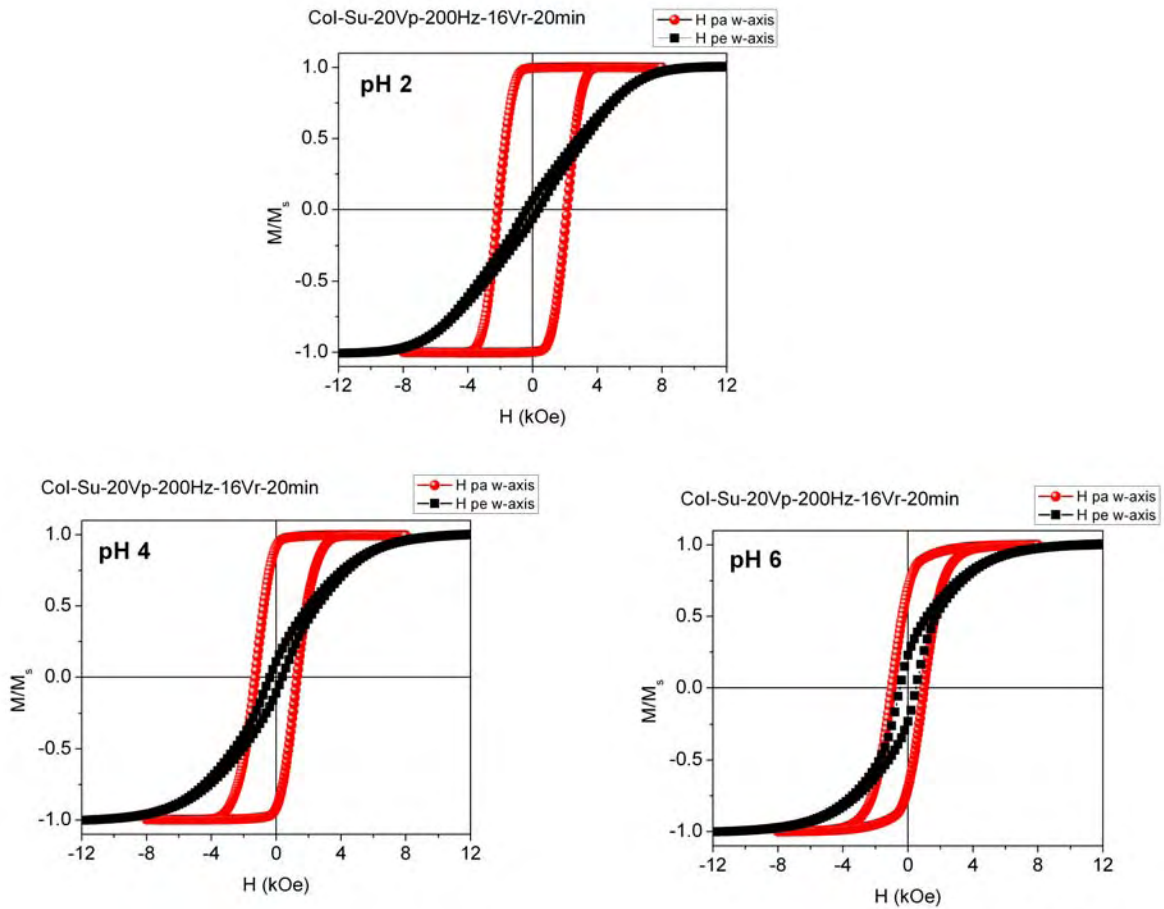
**Tabla 8.** Campo coercitivo y razón de remanencia  $M_r/M_s$  de los arreglos de nanoalambres crecidos en plantillas de AAP-oxálica y AAP-sulfúrica.

pH	$H_c$ (kOe)		$M_r/M_s$		$H_c$ (kOe)		$M_r/M_s$	
	AAP-Ox (38 nm)		AAP-Ox (38 nm)		AAP-Sul (23 nm)		AAP-Sul (23 nm)	
	$H_{\parallel}$	$H_{\perp}$	$H_{\parallel}$	$H_{\perp}$	$H_{\parallel}$	$H_{\perp}$	$H_{\parallel}$	$H_{\perp}$
2	1.838	0.412	0.97	0.086	2.149	0.346	0.99	0.063
3	1.146	0.285	0.67	0.080				
4	0.702	0.218	0.50	0.094	1.031	0.383	0.92	0.110
5	0.714	0.231	0.47	0.095				
6	0.643	0.434	0.42	0.234	1.000	0.495	0.70	0.231

Del mismo modo, se obtuvieron los ciclos de histéresis de nanoalambres crecidos en plantillas AAP-sulfúricas en las que el diámetro promedio de poro es de 23 nm. Las condiciones de crecimiento se mantuvieron iguales que en las plantillas porosas de oxálico (20  $V_p$ , 200 Hz, 20 min y  $V_r=16$  V). En la Figura 63 se observan los ciclos de histéresis de las muestras depositadas a valores de pH 2, 4 y 6. De manera similar a los arreglos de nanoalambres de las muestras anteriores, el comportamiento del campo coercitivo muestra una disminución en su valor al aumentar el pH del electrodeposito. La razón  $M_r/M_s$  también disminuye al aumentar el valor de pH, pero la forma en la que decae es menos pronunciada en relación al arreglo de nanoalambres de mayor diámetro, estos gráficos encuentran en la Figura



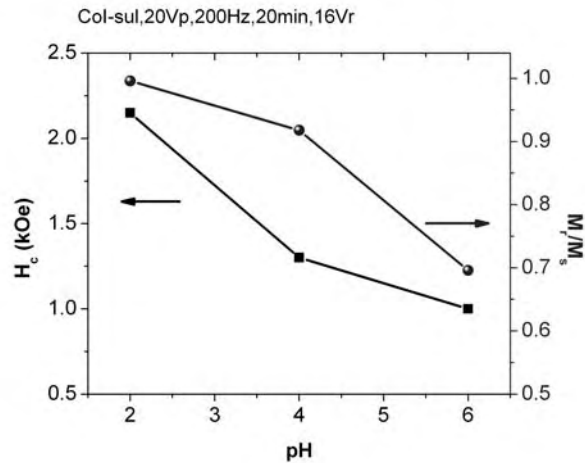
64. En la Tabla 8 se indican los valores del campo coercitivo y de la razón de remanencia para estos arreglos de nanoalambres. Al comparar los datos que se encuentran en la Tabla 8, se puede observar que al disminuir el diámetro de los nanoalambres aumenta la contribución de la anisotropía efectiva a lo largo del eje de los nanoalambres haciendo que los valores del campo coercitivo y de la razón de remanencia sean mayores que en los arreglos de nanoalambres de mayor diámetro (38 nm).



**Figura 63. Ciclos de histéresis magnética de los nanoalambres de cobalto de 23 nm de diámetro depositados a diferentes valores de pH en plantillas de AAP-Sulfúrica.**

En relación a los resultados de difracción de rayos-X se tiene que a medida que aumenta el pH, la intensidad relativa de los máximos de difracción del plano (100) de la fase hcp se ve incrementada, por tanto el aumento en la proporción de cristalitas con su eje-c perpendicular al eje de los nanoalambres contribuye al aumento en la anisotropía magnetocristalina que se encuentra dirigida perpendicularmente al eje de los nanoalambres. Tanto el campo coercitivo como la razón de remanencia disminuyen al decrecer la anisotropía efectiva a lo largo de los

nanoalambres. En estos arreglos tampoco se da la transición del eje-c de la dirección perpendicular a la paralela al eje de los nanoalambres, de hecho no es posible aumentar mas el valor de pH del electrolito ya que la corriente medida durante el depósito no se estabiliza.



**Figura 64. Curvas de campo coercitivo y  $M_r/M_s$  contra valor de pH del electrolito de los arreglos de nanoalambres de 23 nm de diámetro crecidos en plantillas en AAP-Sulfúricas. El campo aplicado es paralelo al eje de los nanoalambres.**

Con respecto a la formación de dominios magnéticos en arreglos de nanoalambres, se ha establecido experimentalmente que el diámetro crítico por arriba del cual se tiene una estructura de multidominios se encuentra alrededor de los 50 nm [69]. Este diámetro crítico marca la transición entre un comportamiento monodominio a multidominio y está determinado por el balance entre las energías de anisotropía megnotocristalina, de intercambio, magnetostática y de interacción con el campo externo. En nuestro caso, se podría suponer que los nanoalambres de diámetros de 23 nm y 38 nm pueden ser considerados como sistemas con propiedades monodominio, pero como ya se mencionó antes, la estructura magnética depende del balance de energías presentes en el sistema. Por otra parte, contar con un campo coercitivo relativamente por abajo del valor teórico esperado, tampoco determina un estado multidominio. Analíticamente el modelo de Stoner-Wolhfarth (sección 1.2.3) muestra que nada puede impedir la inversión del momento magnético hasta que el campo aplicado alcanza el valor de la anisotropía efectiva dado por la ecuación 22 (8.8 kOe para el Co). Sin embargo, en partículas reales se observa que el campo coercitivo siempre es menor que el campo teórico, independientemente del valor del diámetro de la partícula ya sea dominio o multidominio. Este resultado se conoce como la paradoja de Brown [119], donde se pone en evidencia que el proceso de inversión del momento magnético nace de los defectos magnéticos del material, que pueden ser de composición o cristalinos. A partir de tales defectos se crean las paredes de dominio, que al desarrollarse

propician la nucleación de dominios magnéticos en el material. Por tanto, la disminución del campo coercitivo se debe a variaciones locales de la energía magnética en los defectos y su entorno que favorecen la nucleación de dominios. Por esta razón no es conveniente utilizar el campo coercitivo como parámetro para identificar la transición al estado monodominio.

Por otro lado, el estado monodominio puede ser identificado en términos de la magnetización remanente. La remanencia nos indica el porcentaje (o fracción) de la magnetización total del material que resta luego de haberlo saturado con un campo intenso. El parámetro que se utiliza es la llamada razón de remanencia  $M_r/M_s$ , donde un valor de 1 indica que el sistema se encuentra en estado monodominio (Figura13). En la Tabla 8 se observa que los arreglos de nanoalambres de 38 nm y 23 nm depositados a pH 2 tienen los valores de razón de remanencia cercanos a la unidad. En términos de la microestructura desarrollada por efecto del pH inicial durante el depósito, los resultados están de acuerdo con el hecho de que en el arreglo de nanoalambres de 38 nm de diámetro, la anisotropía magnetocristalina contribuye con la anisotropía de forma dando como consecuencia una anisotropía efectiva completamente a lo largo del eje de los nanoalambres ( $M_r/M_s=0.97$ ). En el caso de los nanoalambres de 23 nm solamente la fase cúbica está presente, la anisotropía efectiva queda determinada enteramente por la anisotropía de forma por tanto la  $M_r/M_s$  es de 0.99.

Para poder interpretar la evolución de los valores de la razón de remanencia en función del pH para los otros arreglos de nanoalambres, donde hay mezcla de fase, se debe considerar el efecto de la anisotropía magnetocristalina cuando tiende a competir con la anisotropía de forma haciendo que se favorezca cierta componente en la orientación de la magnetización perpendicular al eje de los nanoalambres. La explicación que propone Y. Henry, *et al* [69] se basa en que los cambios en las propiedades de la anisotropía efectiva, derivados de los cambios en la estructura cristalográfica, modifican fuertemente la estructura de dominios a campo cero (o pequeños) dentro de los nanoalambres de cobalto. A excepción de nanoalambres con diámetros muy pequeños donde la anisotropía cristalina es paralela al eje de los nanoalambres y se produce el comportamiento monodominio, se requiere la formación de dominios magnéticos para explicar las observaciones experimentales que se han reportado en algunos trabajos. Entre estas observaciones están las que muestran que la inversión de la magnetización en arreglos de nanoalambres no ocurre a través de la rotación coherente o curling [69], los cuales son soluciones exactas del problema de nucleación en elipsoides de revolución idealmente homogéneos. En alambres reales la inversión de la magnetización ocurre a través de la creación de núcleos de inversión localizada, seguida por la propagación; este efecto de localización parece estar asociada a varios tipos de desorden, tales como fluctuaciones en el diámetro, defectos cristalinos, o irregularidades en los extremos de los nanoalambres.

Otra evidencia experimental son las imágenes analizadas por MFM (microscopio de fuerza magnética) de dominios magnéticos formados sobre nanoalambres después de aplicar un campo magnético para saturarlos

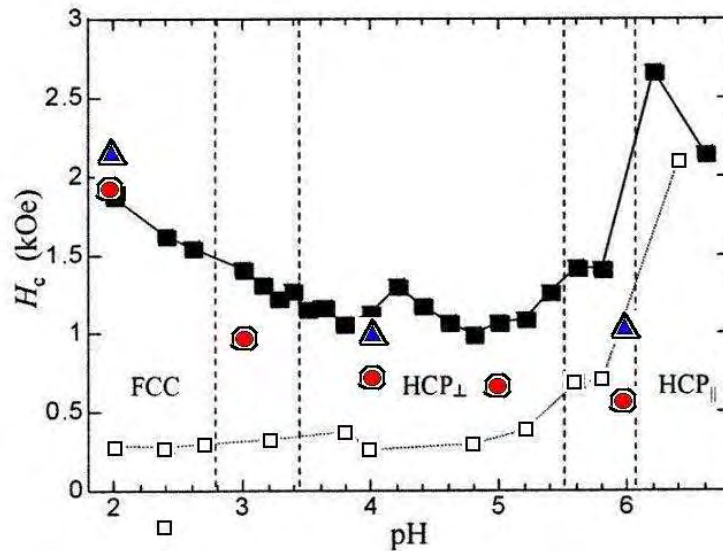
transversalmente [69]. La formación de tal estructura multidominio se explica como sigue: en el estado de saturación transversal, la magnetización está alineada perpendicularmente al eje de los nanoalambres. Cuando la fuerza del campo aplicado se reduce, la magnetización que está sujeta a una fuerte torca originada por la anisotropía magnética paralela al eje de los nanoalambres, hace rotar los momentos magnéticos progresivamente hacia la dirección axial. Dos regiones dentro del nanoalambre que se encuentren suficientemente lejos o desacopladas una de la otra, podrán rotar sus vectores de magnetización de manera independiente en direcciones opuestas. A campo cero, estas dos regiones eventualmente dan origen a dominios magnetizados opuestamente separados por una pared de dominio de  $180^\circ$  orientada perpendicular al eje del nanoalambre. El tamaño y número de dominios puede variar de un experimento a otro dependiendo de la calidad de los nanoalambres y su historia magnética.

Regresando a nuestros resultados se puede inferir lo siguiente: en el caso de los nanoalambres de 38 nm de diámetro el número de dominios magnéticos formados al retirar el campo de saturación transversal o longitudinal aumenta al incrementarse el pH del depósito. Esto puede relacionarse con la disminución de las intensidades relativas de los máximos de difracción de los planos (100) de la fase hcp y (220) de la fase cúbica, que indicarían cierto deterioro de la calidad de los cristallitos y en consecuencia un aumento de defectos. El aumento de dominios magnéticos reduce la anisotropía efectiva del sistema y por tal motivo disminuye el campo coercitivo en estos sistemas. Por otro lado, los nanoalambres de diámetro de 23 nm, el número de dominios al retirar el campo de saturación transversal o longitudinal posiblemente sea en menor proporción. Aquí el balance de energías parece más complejo, porque a pesar del aumento en la intensidad relativa de los máximos de difracción del plano (100) de la fase hcp, la anisotropía efectiva es suficientemente alta como para mantener campos coercitivos y razones de remanencia por arriba de los valores correspondientes a los nanoalambres de 38 nm de diámetro (Tabla 8).

#### *Comparación de las propiedades magnéticas entre nanoalambres crecidos por electrodeposición AC y DC*

En las Figuras 65 y 66 se muestran nuevamente las gráficas de la referencia [76] donde se muestra la evolución de los valores de campo coercitivo y razón de remanencia en función de las fases cristalinas presentes en el cobalto que a su vez dependen del valor de pH del depósito. Los datos en símbolos cuadrados corresponden a los arreglos de nanoalambres de 30 nm (cuadrados llenos) y 70 nm de diámetro (cuadrados vacíos) crecidos bajo condiciones DC, donde la porosidad es de alrededor de 2%. En la Figura 65 las fases del cobalto están indicadas como fcc, hcp<sub>⊥</sub> y hcp<sub>∥</sub>, y las transiciones de una a otra se presentan entre las líneas punteadas. En esta gráfica se observa que el campo coercitivo muestra una variación en un amplio intervalo de valores que van desde 1 kOe hasta 2.5 kOe para los nanoalambres de 30 nm. Para estos arreglos, el cambio del H<sub>C</sub> de una fase cristalográfica a otra se da de manera gradual, dando lugar a valores más grandes en función del aumento de la anisotropía efectiva. En el caso de los nanoalambres

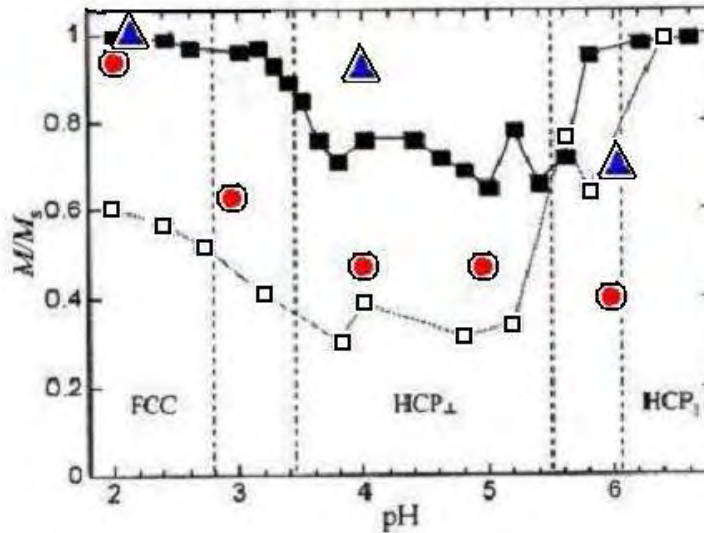
de 70 nm de diámetro, el campo coercitivo es aproximadamente constante para valores bajos de pH, mientras que al aumentar el pH por arriba de 5 el cambio en el campo es abrupto debido a que el eje-c cambia su dirección de perpendicular a paralelo [76].



**Figura 65. Variación del campo coercitivo  $H_c$  en función del pH de depósito de nanoalambres con diámetros de 30 nm (cuadrados llenos) y 70 nm (cuadrados vacíos) crecidos bajo condiciones DC, ref. [76]. Nanoalambres con diámetros de 23 nm (triángulos) y de 38 nm (círculos) crecidos bajo condiciones AC.**

La primera diferencia notable que se tiene con respecto a nuestros resultados, es que se conserva una mezcla de fases en la mayoría de los depósitos, independientemente del valor de pH. Los nanoalambres de 38 nm de diámetro depositados a pH 2 presentan la fase hcp con el eje de fácil magnetización paralelo al eje de los nanoalambres, a diferencia de los depósitos por DC donde lo más común es el crecimiento de la fase fcc. A valores de pH más altos la comparación no es exacta con la presencia de las fases del cobalto, ya que nuestros datos se refieren a una mezcla de fases todo el tiempo, tal y como correspondería a la zona marcada alrededor de pH 3 para los depósitos por DC. La diferencia en campo coercitivo es de más de 500 Oe y esta diferencia crece aún más en los nanoalambres depositados a pH 6, debido a que el eje-c se conserva perpendicular al eje de los nanoalambres. Por otro lado, los nanoalambres de 23 nm de diámetro depositados a pH 2 presentan la fase fcc y su valor de campo coercitivo es similar a los nanoalambres de 30 nm crecidos por DC. Los valores de campo coercitivo de los nanoalambres de 23 nm de diámetro depositados a pH 4 y 6 están alrededor de 1 kOe ligeramente por debajo (~300 Oe) de los que se encuentran en la zona de transición correspondientes a los nanoalambres de 30 nm de diámetro crecidos por DC. Esto en acuerdo a la

presencia de la mezcla de fases y a que posiblemente el depósito por AC genera más defectos microestructurales que el depósito DC.



**Figura 66.** Variación de la razón de remanencia  $M/M_s$  en función del pH de depósito de nanoalambres con diámetros de 30 nm (cuadrados llenos) y 70 nm (cuadrados vacíos) crecidos bajo condiciones DC, ref [76]. Nanoalambres con diámetros de 23 nm (triángulos) y de 38 nm (círculos) crecidos bajo condiciones AC.

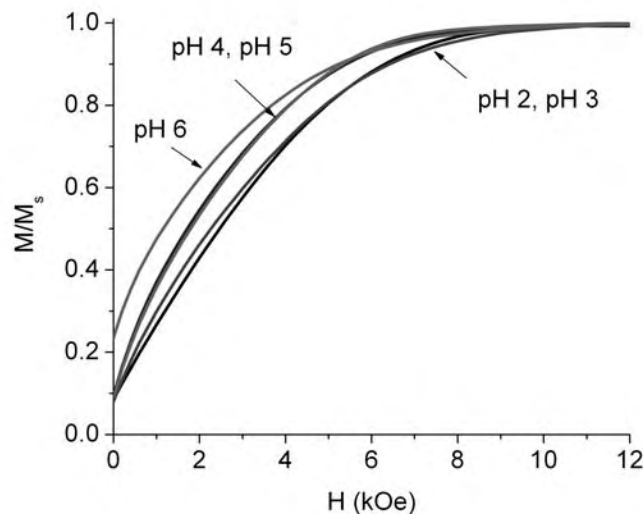
En la grafica de la Figura 66 se comparan los valores de la razón de remanencia  $M_r/M_s$  de los nanoalambres depositados por DC como se indicó anteriormente. Como se puede observar en la gráfica de esta figura, la evolución de  $M_r/M_s$  en función del pH, indica a primera vista que el estado monodominio se alcanza cuando las fases fcc y  $hcp_{\parallel}$  están presentes en los arreglos de nanoalambres de 30 nm de diámetro. Al considerar arreglos con un diámetro más grande (70 nm) se presenta un cambio gradual de la razón de remanencia en función del pH hacia valores entre el 0.6 y 0.3, indicando un comportamiento multidominio [76]. La transición al estado monodominio en estos arreglos de nanoalambres solamente se puede ver para valores de pH mayores a 6 donde la anisotropía es mayor al tener la dirección del eje-c paralelo al eje de los nanoalambres [74].

Como en caso anterior, la comparación de nuestros resultados no es exacta en el sentido de la presencia de las fases de cobalto, sin embargo se puede decir lo siguiente. Los nanoalambres tanto de 23 nm como de 38 nm de diámetro crecidos a pH 2 tienen las razones de remanencia próximos a la unidad tal y como sucede con los nanoalambres de 30 nm de diámetro con las fases fcc y  $hcp_{\parallel}$ . Los valores de remanencia de los nanoalambres de 23 nm de diámetro crecidos a pH 4 se

corresponden con los nanoalambres crecidos por AC en la zona de transición, y los crecidos a pH 6 con los de la fase  $hcp_{\perp}$ . Por último, la remanencia en los nanoalambres de 38 nm de diámetro crecidos a pH 3, 4, 5, y 6 va decreciendo y se va aproximando a los valores encontrados para los nanoalambres de 70 nm de diámetro crecidos por DC, en los cuales se estableció un comportamiento multidominio [76].

### 3.2.4 Distribución de campos de anisotropía de los nanoalambres de cobalto

En un material magnético cualquiera, la anisotropía efectiva se considera como la superposición de todas las contribuciones existentes. En el caso de los arreglos de nanoalambres estudiados en este trabajo sólo se consideran la contribución magnetostática y la magnetocristalina, suponiendo que la anisotropía magneto elástica es significativamente menor a las dos primeras. En forma experimental se han desarrollado técnicas con las que se evalúa la anisotropía total o promedio. En la sección 1.2.5 se describió un método adecuado para determinar tanto el campo de anisotropía efectivo como su distribución en sistemas formados por partículas que presentan anisotropía uniaxial y se encuentran alineadas entre si, como es el caso de los arreglos de nanoalambres.



**Figura 67. Sección del ciclo de histéresis medido desde el campo de saturación a la remanencia, aplicado perpendicularmente a la dirección de fácil magnetización en nanoalambres de 38 nm de diámetro en función del pH.**

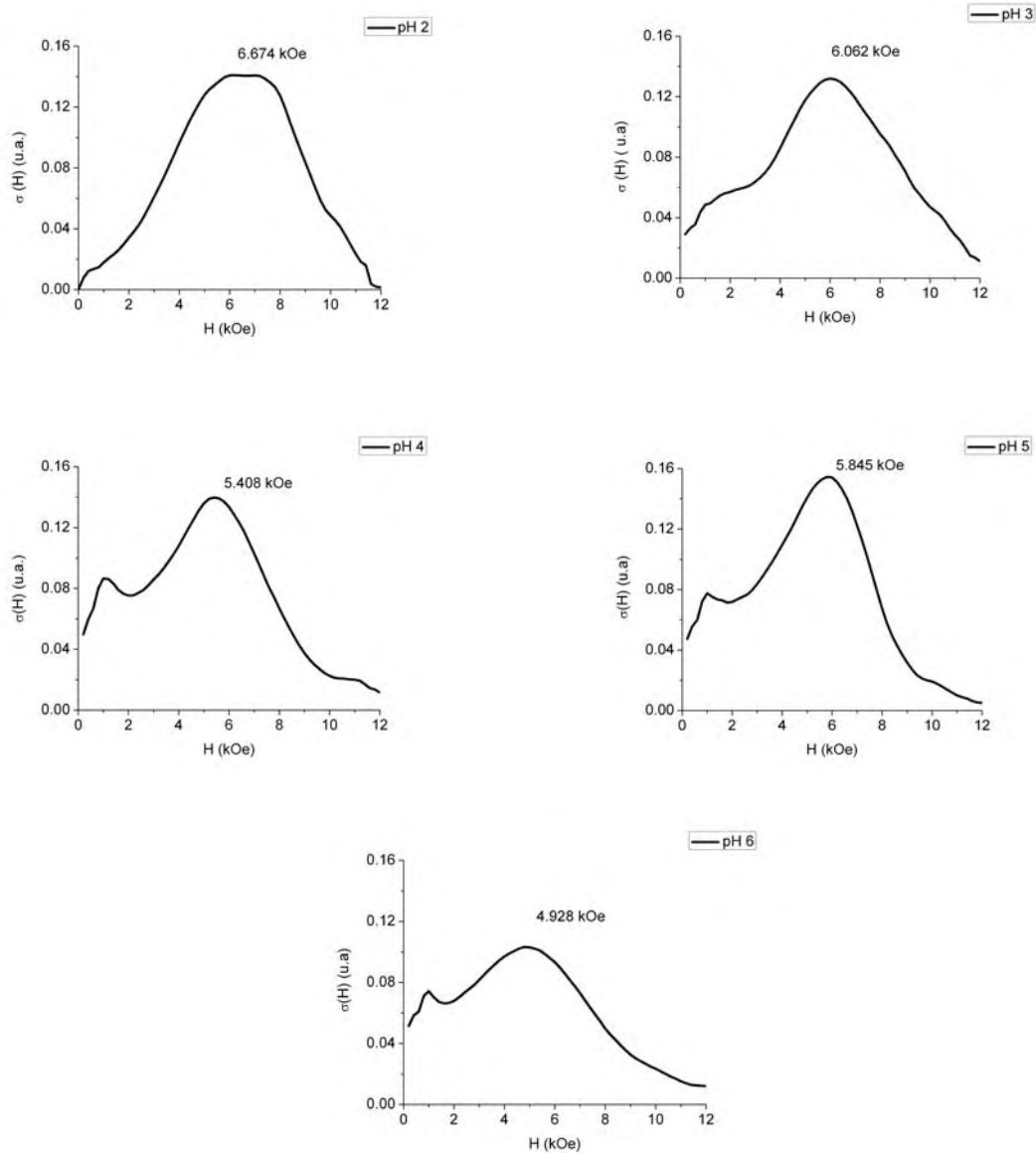
La forma de la función  $\sigma(H_a)$ , como ya se mencionó en la sección 1.2.5, depende de la anisotropía de las partículas individuales y de la presencia de las interacciones magnéticas y del grado de orientación de las mismas. El principal

aspecto del método DCA es que el campo de anisotropía promedio da una estimación del campo efectivo. En los sistemas que estamos estudiando, se analizarán los cambios producidos por las contribuciones a la anisotropía magnetocristalina debidos a que el eje-c se encuentra perpendicular a la dirección de la anisotropía de forma. En la Figura 67 se muestran las curvas correspondientes a los nanoalambres de 38 nm de diámetro medidas desde el campo a saturación transversal (12 kOe) hasta campo cero.

En la Figura 68 se muestran las curvas de la distribución de campos de anisotropía (DCA) de los nanoalambres de 38 nm de diámetro que se construyen a partir de las curvas de la Figura 67 usando la ecuación  $\sigma(H_{\text{anis}}) = -Hd^2m/dH^2$ . La forma de las curvas DCA muestran, a excepción del depósito a pH 2, un pequeño máximo a campos bajos (<2 kOe) y un máximo que se ubica entre 6.6 y 4.8 kOe dependiendo de la microestructura modificada por el pH utilizado durante el depósito. Como se puede ver en la Figura 68, el máximo de las curvas que corresponde al campo de anisotropía más probable o promedio del sistema se recorre a valores más bajos a medida que aumenta el valor de pH del electrodeposición. También se observa la disminución de su altura y el ensanchamiento de la curva, esto quiere decir que la presencia de la fase  $hcp_{\perp}$  contribuye con una componente que se opone a la anisotropía de forma dirigida a lo largo de los nanoalambres, de tal manera que la dirección de la anisotropía efectiva podría formar cierto ángulo con el eje de los nanoalambres. Por otro lado, la forma inicial de las curvas, entre 0 y 2 kOe, posiblemente se ve afectada por la formación de las paredes de dominio magnético producidos por los núcleos de inversión localizada cuando se va disminuyendo el campo magnético [69]. La creación de estas zonas cambia la dinámica de inversión de los momentos magnéticos y se aleja de la condición de partículas monodominio para el modelo DCA propuesto.

En la Figura 69 se comparan los valores del campo de anisotropía efectivo con el campo coercitivo en función del pH del depósito. Como se puede observar en estas gráficas, ambos parámetros siguen un comportamiento decreciente en función del pH, a excepción de los nanoalambres crecidos a pH 5 donde el campo  $H_{\text{DCA}}$  pasa por un máximo. Esto sugiere cierta proporcionalidad entre ellos; sin embargo la diferencia entre cada punto no se conserva del todo, lo cual está probablemente relacionado con el hecho de que el arreglo de nanoalambres presenta un comportamiento multidominio. Por tal motivo el modelo para calcular el campo DCA pierde exactitud.





**Figura 68.** Curvas DCA de los nanoalambres de 38 nm de diámetro depositados en AAP-oxálicas a diferentes valores de pH.

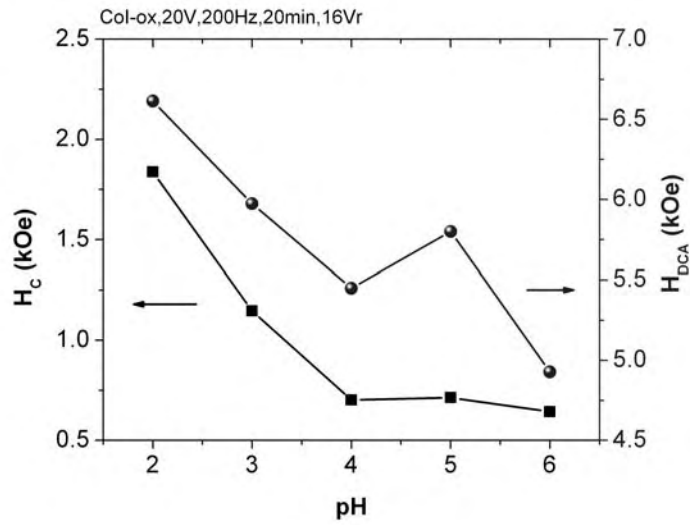


Figura 69. Comparación de los valores más probables del campo de anisotropía,  $H_{DCA}$ , con el campo coercitivo,  $H_c$ , en los nanoalambres de cobalto depositados en AAP-oxálicas a diferentes valores de pH.

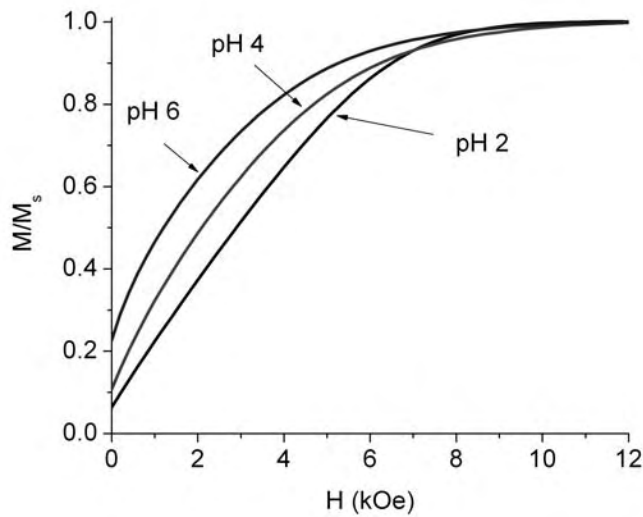
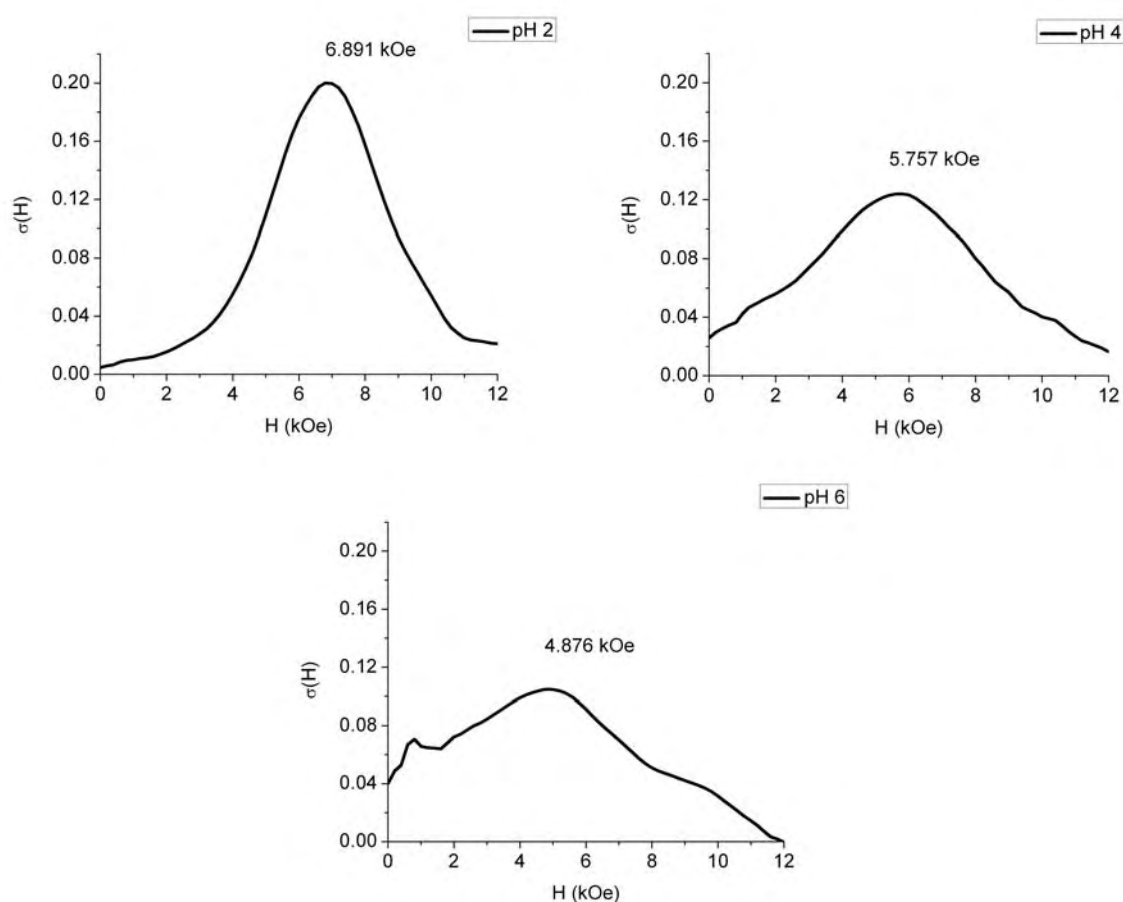


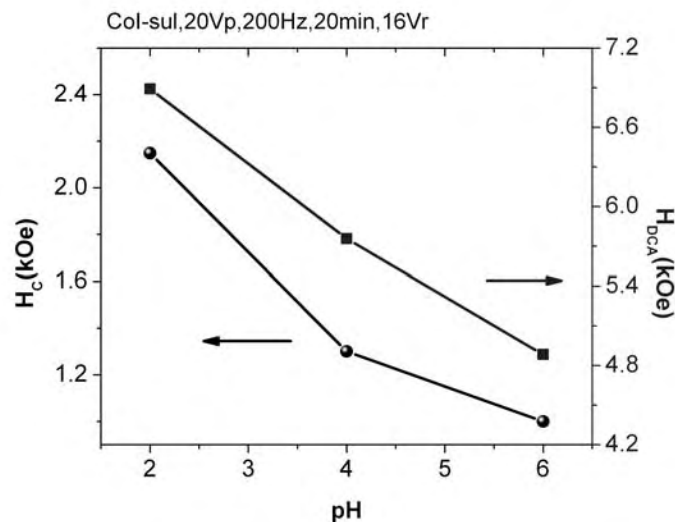
Figura 70. Sección del ciclo de histéresis medido desde el campo de saturación a la remanencia, aplicado perpendicularmente a la dirección de fácil magnetización en nanoalambres de 23 nm de diámetro en función del pH.

En la Figura 70 se muestran las curvas correspondientes a los nanoalambres de 23 nm de diámetro medidas desde el campo a saturación transversal (12 kOe) hasta campo cero. En la Figura 71 se muestran las curvas DCA de los arreglos de nanoalambres depositados a valores de pH 2, 4 y 6 obtenidas a partir de las curvas anteriores. Las curvas DCA de los depósitos a pH 2 y 4 muestran un solo máximo; mientras que a pH 6 tiende a ser más ancha con un pequeño máximo alrededor de 1 kOe. Esto último se puede relacionar con el aumento en la remanencia cuando el campo se aplica perpendicularmente al eje de los nanoalambres (la Figura.71) lo que esta ligado a la formación de dominios magnéticos. Además, aquí también se puede observar que la posición de los máximos de las curvas DCA son desplazados a valores más bajos a medida que aumenta el pH. Esto se puede ver en la Figura 72 donde se compara su comportamiento con el del campo coercitivo en función del pH.



**Figura 71. Curvas DCA de los nanoalambres de 23 nm de diámetro depositados en AAP-sulfúricas a diferentes valores de pH.**

En estas muestras como en las anteriores se observa un comportamiento similar en el sentido de que ambos parámetros, el campo de anisotropía efectivo y el campo coercitivo, decrecen a medida que el valor de pH del electrolito aumenta, independientemente del diámetro. Además, los dos aspectos simultáneos que también son notorios, se refieren al ensanchamiento de las distribuciones así como la disminución en las alturas relativas de las curvas DCA al aumentar la razón de remanencia cuando el campo se aplica perpendicularmente al eje de los nanoalambres (Tabla 8). Al considerar el aspecto microestructural, estos resultados son congruentes con el hecho de que los arreglos de nanoalambres de 38 nm y 23 nm de diámetro crecidos a pH 2, tanto la fase fcc como la  $hcp_{\parallel}$  tienden a aumentar la anisotropía efectiva a lo largo del eje de los nanoalambres. A valores de pH mayores la anisotropía promedio va disminuyendo debido que el eje-c de una gran cantidad de cristalitos es perpendicular al eje de los nanoalambres, contribuyendo con una componente que se opone a la anisotropía de forma dirigida a lo largo de los nanoalambres, de tal manera que la dirección de la anisotropía efectiva podría formar cierto ángulo con el eje-de los nanoalambres. .



**Figura 72. Comparación de los valores más probables del campo de anisotropía,  $H_{DCA}$ , con el campo coercitivo,  $H_c$ , en los nanoalambres de cobalto depositados en AAP-sulfúricas a los diferentes valores de pH.**

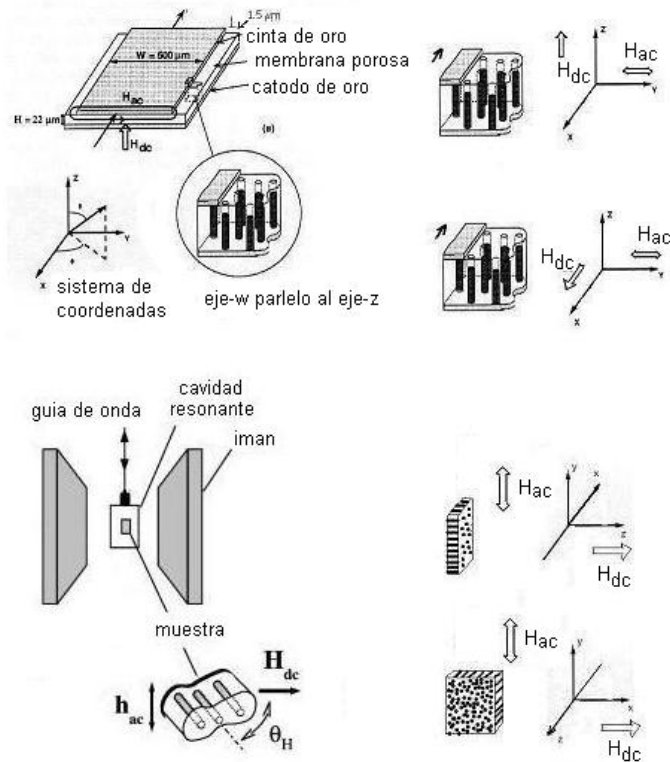
En los arreglos de nanoalambres tanto de 38 nm como de 23 nm de diámetro electrodepositados a pH 6, tienen las distribuciones más ensanchadas y relativamente de menor altura, lo cual no se puede explicar únicamente por la microestructura porque comparados con los otros depósitos donde se conserva la mezcla de fases, no se tienen grandes cambios en ese aspecto. La disminución en la anisotropía promedio podría atribuirse posiblemente a otro efecto más relacionado con el crecimiento de los cristalitos en el interior de los poros de la alúmina debido posiblemente a la presencia de especies hidrolizadas durante el electrodeposición. Los

potenciales a los que se trabaja en el modo de corriente alterna son muy altos en relación a los que se utilizan en el modo de depósito DC. Este sobrepotencial, necesario para conseguir la conducción de la capa barrera, puede generar la hidrólisis del agua aumentando así la alcalinización del electrolito y por tanto se llega a alcanzar el inicio de la precipitación del hidróxido de cobalto. En la sección 1.2.1 se expresó que el aumento del pH ocasionaba la formación de una capa de hidróxido de cobalto sobre la superficie de los cristalitos que se encontraban en crecimiento durante el proceso del electrodepósito por DC. De tal manera que la reducción del cobalto ocurría a través de esta capa intermedia siguiendo dos pasos de reacción [78] descritas en esa sección. Sin embargo, dadas las condiciones de crecimiento en AC la reacción de reducción podría no suceder de manera completa y así concentrarse una cantidad de material con propiedades magnéticas diferentes.

### **3.2.5 Absorción de microondas en arreglos de nanoalambres de cobalto**

En la sección 1.2.5 se establecieron algunos de los aspectos más importantes de la técnica de resonancia ferromagnética en arreglos de nanoalambre crecidos en plantillas porosas. Esta técnica también permite determinar el campo de anisotropía efectivo y a partir de condiciones experimentales bien establecidas se puede llegar a obtener una expresión analítica en función de parámetros como el factor de empaquetamiento, la interacción magnetostática y el efecto de la anisotropía magnetocrositalina, sección 1.2.4 [92, 95]. Generalmente este tipo de estudios se realizan a frecuencias entre 20 y 40 GHz con la orientación del eje de los nanoalambres a lo largo de la dirección del campo, donde las condiciones permiten observar de manera directa el campo de resonancia debido al modo uniforme de precesión. Sin embargo, existe otro tipo de procesos relacionados con la absorción de microondas que están ligados a fenómenos dinámicos de los cuales se puede obtener información acerca de la anisotropía del sistema [113]. A continuación se expone los resultados obtenidos en la absorción de microondas en arreglos de nanoalambres de cobalto bajo la acción de un campo de microondas de relativamente baja frecuencia.

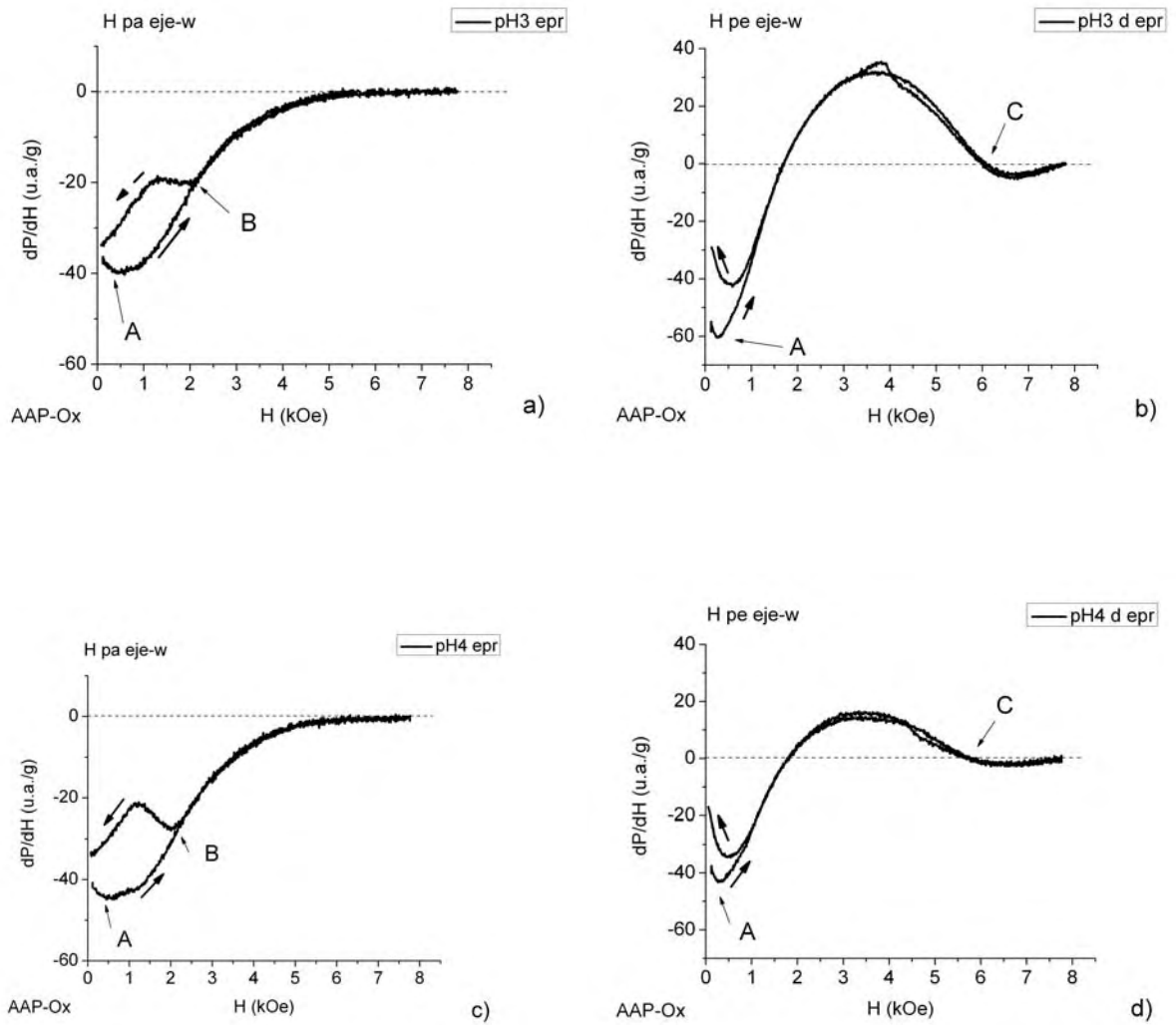
En este trabajo se estudia la respuesta de la absorción de potencia a microondas en los nanoalambres de cobalto en la región de campos 0 a 8 kOe a una frecuencia fija de 9.4 GHz (banda-X). Las mediciones se realizan aplicando el campo magnético,  $H_{DC}$ , paralelo y perpendicular al eje de los nanoalambres y el arreglo experimental en la cavidad permite disponer al campo  $H_{AC}$  de microondas perpendicular tanto al campo magnético aplicado como al eje de los nanoalambres, ver Figura 73. Es importante señalar que para cada una de las direcciones se coloca una plantilla con los nanoalambres de cobalto sin historia magnética previa. Todas las mediciones están hechas a temperatura ambiente y las condiciones de electrodepósito corresponden a las dos series de muestras correspondientes a los dos tipos de plantillas variando el valor de pH del electrolito.



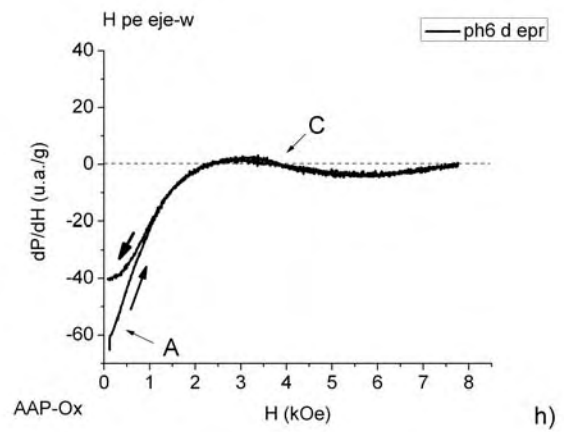
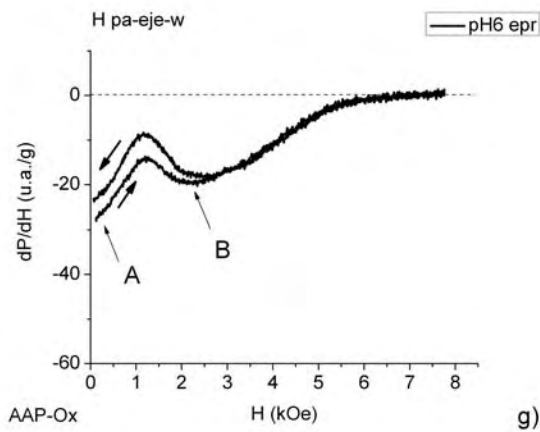
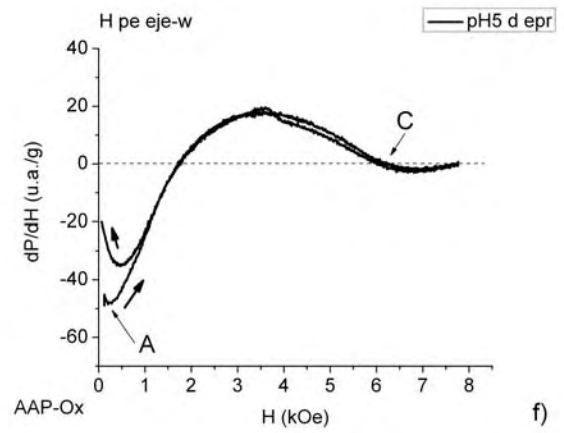
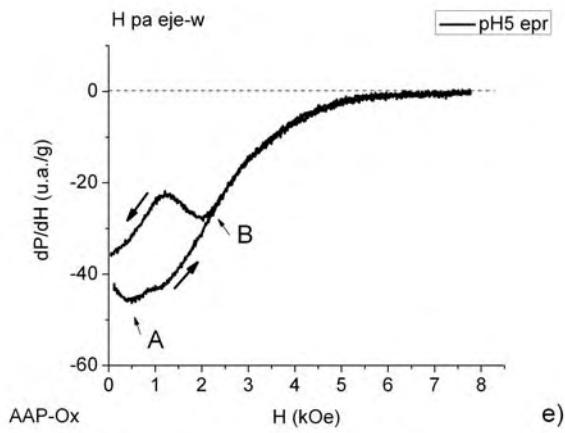
**Figura 73. Arreglo de los ejes coordenados y disposición de los campos aplicados  $H_{DC}$  y  $H_{AC}$  en los arreglos experimentales de dos diferentes técnicas de absorción de microondas llamadas de microcinta y por cavidad resonante.**

Aquí hay que aclarar que los resultados de absorción de microondas observados en un experimento usando una microcinta como la que se describe en la sección 1.2.4, no necesariamente deberían corresponder a un experimento realizado en una cavidad resonante como en nuestro caso, sin embargo la disposición de los campos magnéticos estático y variable, al igual que la geometría del sistema bajo estudio, se mantienen de forma similar al del experimento de la microcinta, como se observa en la Figura 73.

En las Figuras 74 y 75 se muestran las curvas de la derivada con respecto al campo de la absorción de la potencia de microondas ( $dP/dH$ ) de los arreglos de nanoalambres de 38 nm y 23 nm de diámetro en función del campo magnético aplicado, este último se aplica en forma creciente (0 a 8 kOe) y decreciente (8 kOe a 0 kOe) sobre la misma muestra. Las graficas del lado derecho corresponden a la respuesta cuando el campo  $H_{DC}$  se aplica paralelo al eje de los nanoalambres; mientras que del lado izquierdo se muestran los resultados cuando el campo se aplica perpendicular al eje de los nanoalambres.

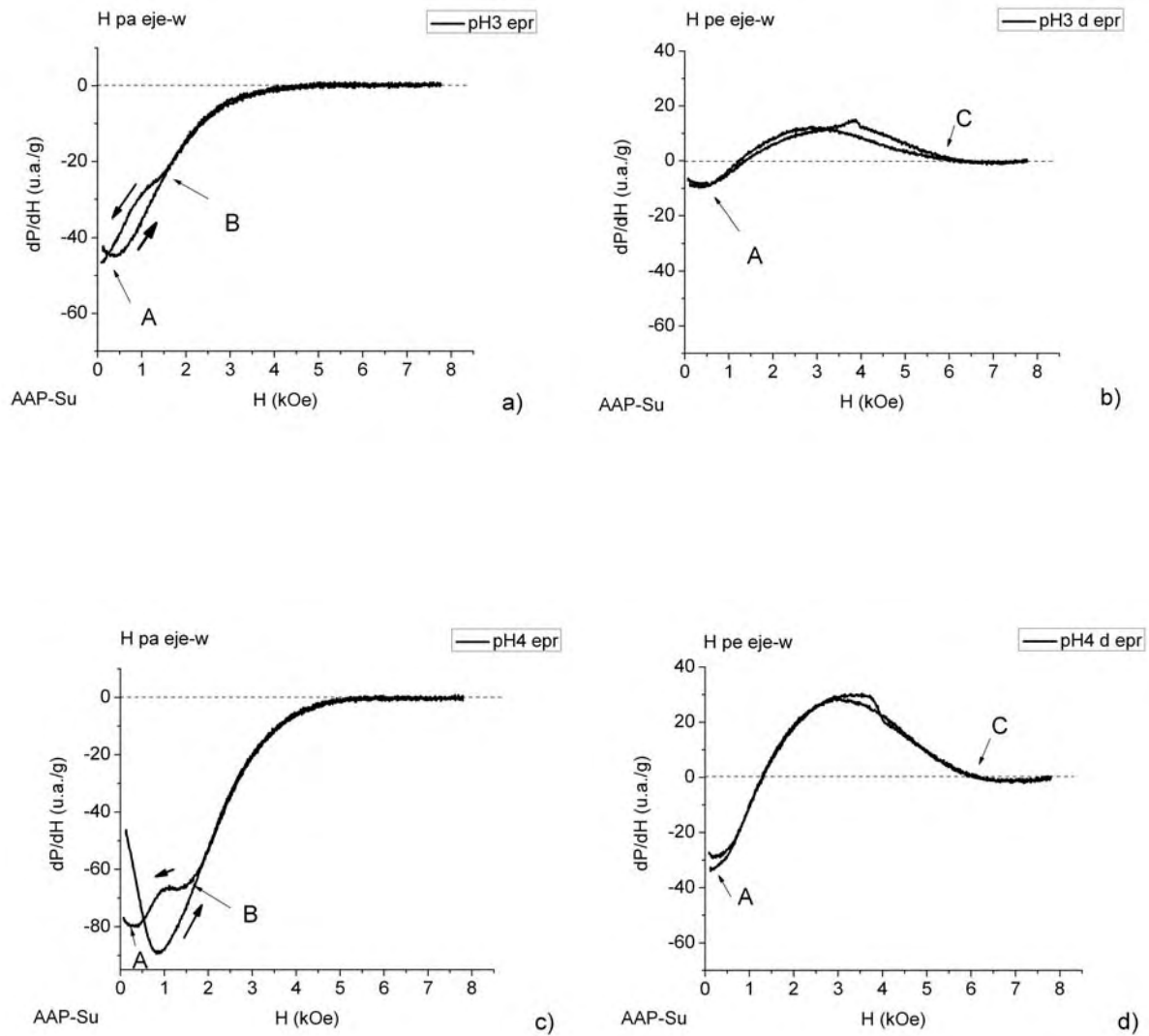


**Figura 74a.** Derivada de la absorción de microondas en función del campo aplicado paralelo (izq) y perpendicular (der) al eje de los nanoalambres de cobalto. Los nanoalambres de 38 nm de diámetro se electrodepositaron en AAP-oxálica a diferentes valores de pH.

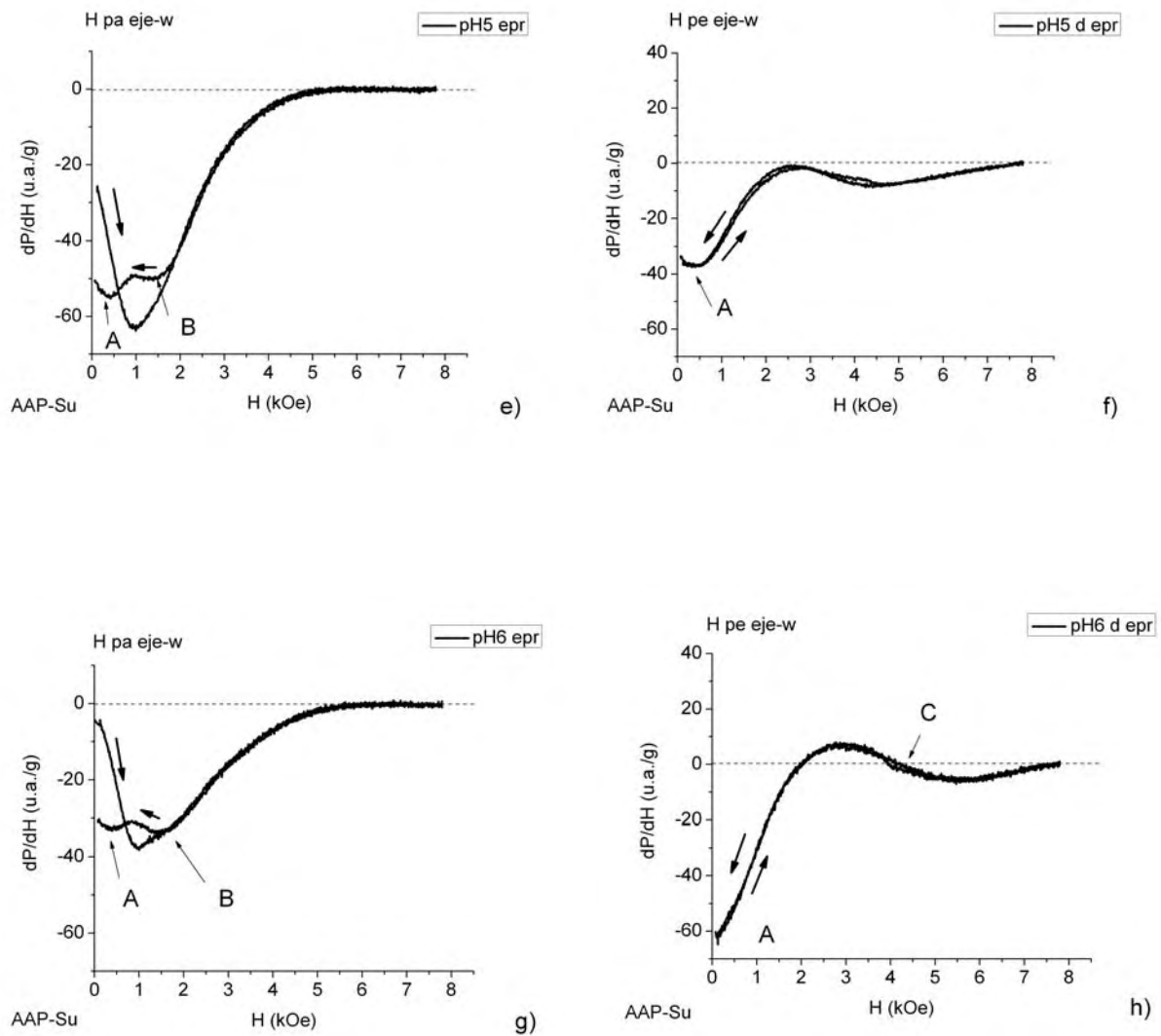


**Figura 74b. Derivada de la absorción de microondas en función del campo aplicado paralelo (izq) y perpendicular (der) al eje de los nanowires de cobalto. Los nanowires de 38 nm de diámetro se electrodepositaron en AAP-oxálica a diferentes valores de pH.**





**Figura 75a.** Derivada de la absorción de microondas en función del campo aplicado paralelo y perpendicular al eje de los nanoalambres de cobalto. Los nanoalambres de 23 nm de diámetro se electrodepositaron en AAP-sulfúricas a diferentes valores de pH.



**Figura 75b.** Derivada de la absorción de microondas en función del campo aplicado paralelo y perpendicular al eje de los nanoalambres de cobalto. Los nanoalambres de 23 nm de diámetro se electrodepositaron en AAP-sulfúricas a diferentes valores de pH.

En las gráficas de la Figura 74a y b del lado izquierdo, se puede observar que por arriba de los 5 kOe la señal es constante, mientras que por debajo de este valor el perfil de absorción muestra un cambio continuo al variar el campo aplicado ya sea cuando se incrementa de 0 a 8 kOe y cuando decrece a cero nuevamente. El perfil de la curva en esta zona es muy sensible a la historia magnética previa de la muestra bajo estudio, como primera aproximación se considera la parte final de la curva para

colocar el cero del eje de la derivada de la absorción de microondas y así comparar todas las curvas. El segundo aspecto general que se observa en todas las muestras (pH 3, 4, 5 y 6) es la diferencia en el aspecto del perfil de absorción al aumentar el campo aplicado y al disminuir éste presentando así un fenómeno de histéresis por debajo de los 5 KOe. El comportamiento, en el caso en que el campo  $H_{DC}$  se aplica perpendicular al eje de los nanoalambres, es completamente diferente. En este caso la zona de histéresis es mucho menor y por arriba de los 2 KOe se percibe una señal cuya amplitud está muy ensanchada similar al de la absorción de microondas en sistemas particulados [114, 115] con una fuerte interacción magnetostática. Aunque no en todos los casos se puede aplicar un campo suficientemente alto para alcanzar una zona donde la absorción sea constante, se toma el valor de la última medición correspondiente al campo más alto aplicado para colocar nuevamente el origen del eje de las abscisas.

En la literatura se encuentran muy pocos trabajos relacionados con el tipo de estudio que estamos realizando donde la frecuencia de excitación nos lleva a campos de resonancia por abajo del valor del campo de anisotropía y de valores de campo en los que no es posible alcanzar la saturación del sistema en estudio [96, 97, 116, 117]. Uno de esos pocos trabajos es el de T. Li [96] donde se estudian arreglos de nanoalambres de níquel a una frecuencia de 9.7 GHz. En su análisis identifica una señal de absorción que se desdobra en dos señales de absorción al variar el ángulo al que se aplica el campo  $H_{dc}$  con respecto al eje de los nanoalambres. La señal de absorción cuando el campo es paralelo al eje de los nanoalambres tiene una posición que no varía al cambiar la dirección del campo aplicado (llamada LFR), mientras que el máximo de la segunda señal (llamada HFR) se va alejando a campos mayores y se va haciendo más notoria a medida que la dirección del campo aplicado se aproxima a la normal del eje de los nanoalambres. Los autores asignan esta segunda señal al modo uniforme de precesión y la primera señal la asignan a la precesión de los espines que permanecen longitudinales en el estado no saturado del sistema.

En particular nosotros sólo tenemos los casos extremos de la variación en el ángulo en el que se aplica el campo respecto al eje de los nanoalambres; sin embargo se puede observar algo similar como en el trabajo de T. Li et. al., en el sentido de que hay una señal que se mantiene como un valor mínimo alrededor de 500 Oe a  $0^\circ$  y a  $90^\circ$ , en ambos tipos de plantillas (señal A). La segunda señal es la que se observa a campos mayores cuando el campo se aplica perpendicular al eje de los nanoalambres y se define más como una señal de resonancia. Si recordamos las ecuaciones desarrolladas en la sección 1.2.4 y la Figura 17, de esa misma sección, donde se muestra la relación de dispersión de nanoalambres de cobalto se puede inferir que a una frecuencia de 9.4 GHz no existe solución física cuando el campo se aplica paralelo al eje de los nanoalambres. El campo de resonancia intrínseco ( $f/\gamma = 3.1$  KOe, donde  $f = 9.4$  GHz y  $\gamma = 3.09$  MHz/Oe) está muy por abajo del campo efectivo de los nanoalambres de cobalto que es de alrededor de 6 KOe. En este sentido la señal que se observa en las gráficas de las Figuras 74 y 75 del lado izquierdo no corresponde a la absorción del modo principal de resonancia; sin

embargo se observa que su comportamiento depende mucho de la dinámica que siguen los espines bajo la influencia de los campos aplicados estático y alterno.

Inicialmente al aplicar el campo paralelo al eje de los nanoalambres se tiene dos estados posibles, que dependen del estado inicial de la magnetización, es decir, el campo está paralelo a la magnetización,  $H_{\parallel}$ , o el campo está antiparalelo  $H_{\parallel}$ -M. Al incrementar el campo hasta 8 kOe se satura el arreglo de nanoalambres en una sola dirección, después al regresar a campo cero el estado monodominio no se conserva por tanto la señal de absorción muestra dos señales mínimas en la curva por debajo de los 4 kOe (señal A y B). Además, a medida que aumenta el pH del depósito en los nanoalambres de mayor diámetro la absorción con el campo creciente se va haciendo muy parecida a la del campo cuando disminuye. Esto parece estar relacionado con la disminución del campo de anisotropía efectivo que se evaluó por el método DCA en la sección anterior y con la disminución de la razón de remanencia. Cuando se disminuye el diámetro de los nanoalambres la contribución de la anisotropía de forma aumenta y por tanto la anisotropía efectiva. En este caso la señal de campo creciente se conserva invariante frente al cambio de pH, pero la señal cuando decrece el campo vuelve a presentar las dos señales A y B. Al inicio, los nanoalambres tienen una configuración de dominios interna, y puesto que están por debajo del valor crítico (50 nm) se espera que sean monodominios; sin embargo al aplicar el campo externo esta configuración parece que cambia ya que la razón de remanencia es diferente de la unidad. Por tanto, cuando se regresa del estado de saturación a lo largo del eje axial, la configuración de dominios magnéticos en el interior de los nanoalambres es diferente, de hecho habrá una proporción diferente de dominios en la dirección en la que se aplicó el campo que en la dirección contraria. De los estudios de magnetometría se concluyó que en el caso de los nanoalambres de 23 nm de diámetro parece que tienden a formar menos dominios magnéticos; mientras que los nanoalambres de mayor diámetro (38 nm) tienden a formar mayor número de dominios en el interior de cada nanoalambre. En las curvas de absorción de microondas se observa que al regresar del estado saturado en la dirección axial, la señal B se separa de la señal A. Se podría asignar la señal A a los modos de precesión de los espines que permanecen longitudinales debido a que el campo de anisotropía efectivo mantiene una configuración de espines orientados a lo largo del eje de los nanoalambres; mientras que la señal B podría corresponder a la precesión de los espines igualmente longitudinales pero que se encuentran formando parte de dominios magnéticos orientados en direcciones opuestas y de longitudes variables.

Por otro lado, al aplicar el campo  $H_{DC}$  perpendicular al eje de los nanoalambres los procesos de magnetización siguen otra dinámica muy distinta, a diferencia del caso anterior en el que la saturación se alcanza a través de la rotación irreversible de la magnetización cuando la orientación opuesta al campo se vuelve inestable. En el caso en el que el campo se aplica en la dirección de difícil magnetización, la saturación se alcanza por procesos de rotación reversible de espines donde los momentos magnéticos tendrán que pasar de la dirección a lo largo del eje de los nanoalambres (dirección fácil) a una dirección perpendicular (dirección difícil). A campo cero o cercano a cero, la absorción de microondas observada

(señal A) es la de los modos de precesión de los espines que permanecen longitudinales debido a que el campo de anisotropía efectivo mantiene una configuración de espines orientados a lo largo del eje de los nanoalambres, tal como se dijo antes. Al ir aumentando el campo aplicado perpendicularmente al eje de los nanoalambres, los espines se orientan transversalmente al eje de los nanoalambres y la amplitud de la precesión se va modificando a medida que se va alcanzando el valor de campo necesario para saturar el arreglo de los nanoalambres. Por tanto, en esta configuración la condición de máxima absorción o modo de precesión uniforme se alcanza cuando el campo aplicado esta entre 4 y 6 kOe, dependiendo del valor de microestructura modificada por pH del electrodeposito, como se observa en las graficas de las Figuras 74 y 75 der., para los dos tipos de diámetro.

Al retirar el campo de saturación y regresar a cero, la dirección de los espines rotan hacia lo largo del eje de los nanoalambres, es decir, hacia donde se encuentra el campo efectivo de anisotropía. Puesto que se trata de procesos reversibles (en el caso ideal) se vuelve a recuperar la señal A casi completamente. La histéresis observada está en acuerdo a la razón de remanencia diferente de cero de las curvas de magnetización cuando se aplica el campo perpendicularmente al eje de los nanoalambres (Tabla 8).

**Tabla 9. Comparación entre el campo aplicado ( $H_{ap}$ ) en el punto C en las curvas de absorción de microondas y el campo efectivo calculado por el método DCA ( $H_{DCA}$ ).**

pH	AAP-Oxa (38 nm) (kOe)		AAP-sul (23 nm) (kOe)	
	$H_{ap}$	$H_{DCA}$	$H_{ap}$	$H_{DCA}$
3	5.976	6.062	6.285	----
4	5.689	5.408	6.178	5.757
5	6.141	5.845	----	----
6	3.801	4.928	4.123	4.876

Al considerar el origen de la curva como se mencionó antes se puede observar que el valor del campo donde la curva cruza por cero (punto C) es muy cercano al valor del campo de anisotropía efectivo encontrado por el método DCA en las muestras correspondientes, ver Tabla 9. En circunstancias más favorables en el experimento de la absorción de microondas, el campo aplicado correspondería al campo de resonancia. Pero como la posición del origen se tomo de manera arbitraria, ya que experimentalmente no se cuenta con el campo suficiente (12 kOe) para saturar el arreglo de nanoalambres, los valores en el cruce por cero en esas curvas pierde mucha precisión. De otro modo se habría podido calcular el campo efectivo usando las ecuaciones de resonancia ferromagnética, considerando al campo  $H_{ap}$  como el campo de resonancia.

En resumen se propone lo siguiente, para la señal de absorción de microondas en los arreglos de nanoalambres de cobalto depositados por AC a diferentes valores de pH. La señal de absorción (derivada de la potencia de absorción) a microondas muestra tres tipos de señales a la frecuencia de excitación de 9.4 GHz. Una señal a campos cercanos a cero debidas a los modos de precesión de los espines que permanecen longitudinales debido a que el campo de anisotropía efectivo mantiene una configuración de espines orientados a lo largo del eje de los nanoalambres. Otra señal que se puede relacionar a la precesión de los espines igualmente longitudinales pero que se encuentran formando parte de dominios magnéticos orientados en direcciones opuestas y de longitudes variables. Por último, una señal relacionada con el modo de absorción resonante o modo uniforme de precesión que se puede medir en la configuración correspondiente al campo aplicado perpendicular al eje de los nanoalambres.

## CAPITULO IV: CONCLUSIONES

Se realizó el estudio de las propiedades magnéticas de arreglos de nanoalambres de cobalto crecidos por electrodeposición química AC en dos tipos de plantillas de alúmina anódica porosa. Una primera aportación del presente trabajo fue el de caracterizar microestructuralmente las plantillas porosas más utilizadas para el depósito de metales magnéticos. La segunda aportación importante fue la de evaluar el campo de anisotropía efectivo en nanoalambres de cobalto crecidos por electrodeposición AC para comparar sus propiedades con sistemas similares crecidos por electrodeposición DC. La tercera aportación es en el sentido de la interpretación de la respuesta a microondas de los arreglos de nanoalambres; donde los modos de absorción se encuentran en una región de campos en los que el sistema no se alcanza a saturar completamente.

### 4.1 Plantillas AAP

Las alúminas anódicas porosas obtenidas muestran diámetros de poro promedio de 23, 38 y 120 nm bajo las condiciones de trabajo empleadas. La mayor regularidad en la distribución de los poros se consiguió con el anodizado en la disolución de ácido oxálico.

La evolución térmica de la AAP depende fuertemente de la naturaleza de las especies aniónicas incorporadas en la matriz de alúmina durante el proceso de anodizado. Esta dependencia parece ser más importante que otros parámetros experimentales tales como el voltaje de operación, densidad de corriente o la temperatura.

En todos los casos estudiados aquí, la temperatura de transformación de alúmina amorfa a una de las fases de las alúminas de transición es alrededor de 250-300 °C más alta que en las alúminas amorfas obtenidas por métodos químicos. Las propiedades estructurales se conservan antes de alcanzar los 800 °C, a temperaturas más altas las especies aniónicas incorporadas durante el anodizado se descomponen y liberan de la matriz de alúmina produciendo con esto la alteración de la estructura de las celdas que forman los poros de la plantilla.

Se estimaron las fórmulas empíricas de las alúminas sulfúrica y oxálica a partir de las curvas TGA, a partir de los cuales, se mostró que la concentración de especies aniónicas absorbidas y los grupos carboxilo es de alrededor de 27 para la alúmina sulfúrica y 10 para la alúmina oxálica por cada cien unidades fórmula de óxido de aluminio. Esta fórmula empírica también puntualiza que hay un importante exceso de oxígenos en estas muestras comparadas con alúminas que se obtienen por otros métodos de síntesis no electroquímicos.

Para las alúminas sulfúricas y oxálicas, la formación de las fases de transición cristalina y la eliminación de las especies aniónicas son procesos acoplados. Las fases de alúminas de transición parecen incapaces de soportar una cantidad alta de especies aniónicas coordinadas, las cuales son descompuestas térmicamente y liberadas de la matriz de alúmina. Sin embargo, una cantidad minoritaria de sulfatos y oxalatos permanecen en las fases de alúminas de transición hasta que la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  finalmente se forma.

La evolución térmica de las bandas infrarrojo de los sulfatos y oxalatos muestra que la coordinación de estas especies empieza a cambiar mucho antes de que su descomposición térmica tome lugar. Alrededor de 400-500 °C, los modos de coordinación de los sulfatos y oxalatos experimentan un cambio progresivo, el cual finalmente resulta en la descomposición térmica y liberación de estas especies alrededor de los 900 °C. En términos generales, el grado de coordinación de las especies aniónicas parece disminuir de forma continua, como un paso previo a su descomposición y liberación.

Las AAP-fosfóricas presentan un comportamiento claramente distinto de sus contrapartes. Esta diferencia está relacionada a la estabilidad térmica de los fosfatos en la matriz de alúmina probablemente a la alta afinidad química de los fosfatos por el aluminio. El grupo fosfato permanece incorporado en la matriz de alúmina aún después de la formación de las fases de alúminas de transición y la  $\alpha$ -alúmina, al final se segrega una fase de fosfato de aluminio que coexiste con la  $\alpha$ -alúmina. La formación de la fase de fosfato de aluminio se detecta por difracción de rayos-X sólo por arriba de los 1200 °C, pero la presencia de una banda ancha en el espectro infrarrojo a  $1128\text{ cm}^{-1}$  a 900 °C sugiere que esta fase podría en realidad presentarse a ésta temperatura como un agregado de baja cristalinidad.

## 4.2 Nanoalambres de cobalto

Los nanoalambres de cobalto crecidos en el modo de corriente alterna (AC) presentan una estructura policristalina, los valores de voltaje y frecuencia de depósito óptimos dependen del espesor de la capa barrera que se obtiene al final del proceso de anodizado. En particular se encontró que la densidad de corriente medida en la celda electrolítica depende más del voltaje y su frecuencia aplicados que del pH del electrolito.

Solamente los arreglos de nanoalambres depositados a pH 2 están compuestos por una de las dos fases del cobalto; por un lado se encontró el crecimiento de la fase hcp con el eje-c paralelo al eje en los nanoalambres de 38 nm de diámetro. Por otro lado, en el arreglo de nanoalambres de 23 nm de diámetro se encontró la fase fcc. A valores de pH más altos el cobalto se deposita como una mezcla de fases: la cúbica centrada en las caras (fcc) y la fase hcp con el eje-c perpendicular al eje de los nanoalambres.

A diferencia de los sistemas de nanoalambres de cobalto crecidos por corriente directa DC, en nuestro estudio no se encontró una transición en la presencia de fases fcc y hcp al incrementar el valor de pH del electrolito, ni la transición en el cambio de dirección del eje-c de paralelo a perpendicular. Estos resultados se los atribuimos al sobrepotencial al que se está depositando el cobalto ( $20\text{ V}_p$ ) y a la posible presencia de especies hidratadas del cobalto presentes al descomponerse el agua del electrolito durante el depósito. Esto último sobre todo sucede en los depósitos realizados a pH 6.



La anisotropía magnética prevalece a lo largo de los nanoalambres de cobalto puesto que los ciclos de histéresis magnética son más anchos cuando el campo magnético se aplica paralelo al eje de los mismos. El comportamiento del campo coercitivo y la razón de remanencia para los dos tipos de diámetro de poro (23 y 38 nm) estudiados, indica la formación de dominios en el interior de los nanoalambres magnéticos después de aplicarles un campo de saturación. Estos parámetros muestran un decremento en sus valores a medida que la anisotropía efectiva se ve afectada por los cambios microestructurales producido por el pH inicial usado durante el electrodeposición AC.

El campo de anisotropía efectivo evaluado por el método DCA sigue la misma tendencia en el comportamiento decreciente del campo coercitivo al aumentar el valor de pH en ambos tipos de diámetros. Además, las distribuciones de los campos de anisotropía evaluados para cada una de las muestras tienden a ensancharse y a disminuir su altura relativa a medida que el valor de pH aumenta. Entre un diámetro y otro, el campo coercitivo es siempre menor que el campo de anisotropía efectivo tal como lo predice la paradoja de Brown. Estos resultados están en acuerdo con la formación de dominios magnéticos en el interior de los nanoalambres, a pesar de que los diámetros están por debajo del diámetro crítico (50 nm) de un comportamiento monodominio determinado experimentalmente para este tipo de sistemas.

Con respecto a la interpretación de las curvas de absorción de microondas se propuso lo siguiente: hay dos señales cercanas a campo cero relacionadas con los modos de precesión de los espines que permanecen longitudinales debido a que el campo de anisotropía efectivo mantiene una configuración de espines orientados a lo largo del eje de los nanoalambres. Y otra señal a campos altos relacionada con el modo de absorción resonante o modo uniforme de precesión que se puede medir en la configuración correspondiente al campo aplicado perpendicular al eje de los nanoalambres.

### **4.3 Perspectivas**

Aún cuando el depósito por corriente alterna es una buena alternativa para crecer nanoalambres metálicos en las plantillas de alúmina anódica porosa, es indispensable estudiar con mayor detalle las propiedades conductoras de la capa barrera. Esta zona puede ser modificada como se mencionó en este estudio ya sea por disolución mediante un ataque químico o por cambiar el valor del voltaje de anodizado al final de la etapa de crecimiento de la película porosa. Ambos procedimientos alteran la composición del material en la base de los poros lo cual implica que se encontrará en esta zona un mayor o menor número de aniones incorporados (portadores de carga) en la matriz de alúmina. Una técnica que se puede emplear para estudiar los mecanismos de conducción podría ser la espectroscopia de impedancias.

En relación a las propiedades magnéticas, una de las principales contribuciones del presente trabajo está en la determinación del campo de anisotropía efectivo en función del pH del electrolito para los depósitos de

nanoalambres por AC. Sin embargo, para complementar los resultados que se obtuvieron es conveniente hacer un análisis microestructural por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) para determinar la calidad del crecimiento de los cristalitas en el interior de los poros de las plantillas. Además de hacer un análisis de la composición local para discernir porque se deterioran las propiedades magnéticas los valores de pH más altos en los que se trabajó.

Por otro lado, un problema fundamental que permanece sin respuesta es la de aclarar el origen de la señal de absorción de microondas generada por la excitación de una frecuencia relativamente baja (9.4 GHz) en los arreglos de nanoalambres. Se puede sugerir, por ejemplo, un análisis de ésta señal presente alrededor de campo cero en función de la razón de aspecto, con arreglos de nanoalambres con mejores propiedades microestructurales para conocer si la forma de esta señal depende de la cantidad de paredes de dominio generadas después de la saturación.

## ANEXOS

### Anexo I

Tabla 1.3. Distancia interplanar e intensidad relativa de los máximos de difracción obtenidos de las Tarjetas JCPDF asignadas a las alúminas de transición.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 29-0063		$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 16-0394		$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 23-1009	
d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>
1.40	100	1.396	100	1.3883	100
1.98	80	1.986	75	2.837	80
2.39	65	2.460	60	2.730	65
2.80	45	1.407	50	2.315	45
2.28	40	1.953	40	2.019	45
4.53	35	2.279	40	2.257	35
		2.728	30	1.5426	25
		2.601	25		

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 43-1484		$\text{AlPO}_4$ 11-0500	
d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>
2.0861	100	4.077	100
2.551	98	2.506	20
1.6015	96	3.162	10
3.48	72	2.867	10
1.3739	57	1.949	7
1.7401	48	2.491	5
2.38	44	2.135	5
1.4046	38	2.038	3

**Datos experimentales, distancias interplanares e intensidades relativas de los máximos de difracción de los difractogramas obtenidos para cada uno de las plantillas de alúmina porosa tratadas térmicamente (sec.3.2.3)**

**Tabla AAP-sulfúrica**

1150 °C		1400 °C	
d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>
1.39460	100	2.08403	100
1.97882	70	2.54937	90
2.40918	50	1.60057	69
2.27658	43	3.47734	59
2.75189	37	1.37337	47
2.84466	35	1.73969	38
3.47586	32	2.37740	41
1.51296	25	1.40394	28

**Tabla AAP-oxálica**

1100 °C		1400 °C	
d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>
1.39258	100	2.08487	100
1.98559	86	2.55062	98
1.40118	77	1.60129	82
2.45642	60	3.47923	65
2.59508	37	1.37353	47
2.30740	36	1.73969	43
2.28180	36	2.37905	42
2.73071	34	1.40442	30
2.78503	29		

**Tabla AAP-fosfórica**

850 °C		920 °C		1050 °C	
d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>
1.39684	100	1.39200	100	1.39115	100
1.98812	78	1.99118	80	1.39706	91
2.73440	69	2.43271	63	1.9885	78
2.44041	67	2.72664	56	2.43721	66
2.84241	60	2.75933	49	2.72169	62
2.28544	51	2.28186	48	2.28606	46
1.49484	36	2.83421	46	2.82228	44
1.54367	35	4.50378	35	2.59409	34

**Tabla AAP-fosfórica**

1200 °C		1450 °C		1550 °C	
d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>
1.39094	100	2.08442	100	1.37371	100
2.72788	88	2.54983	96	2.08483	92
2.44821	85	1.60111	76	2.55053	70
1.40381	78	1.37363	64	2.37872	70
1.99066	65	3.47821	59	3.47913	53
2.30897	55	2.37850	47	1.60122	55
2.55227	53	1.73939	40	1.73969	35
2.01921	48	1.40437	32	1.40451	29
2.59487	46	4.09668	13	4.10373	17
2.82951	42	1.51082	8.5	1.51116	7
2.28037	40	1.54601	4	2.51619	6
2.38017	38	2.51645	4	1.54663	5
2.08493	38	2.72798	4	4.2917	5
3.48137	37	3.17364	3	1.96387	4
1.95103	36	1.96243	3	2.90555	3
2.25715	34	2.65624	3	1.0076	2

## Anexo II

Planos, distancias interplanares y ángulos  $2\theta$  los máximos de difracción obtenidos de las Tarjetas JCPDF asignadas a las fases de cobalto metálico.

**Tabla I.**

<b>Co Cúbico Fm3m 12-1259</b>			<b>Co Cúbico Fm3m 15-0806</b>		
(hkl)	D (Å)	$2\theta$	(hkl)	D (Å)	$2\theta$
---	2.10	41.784	(111)	2.0467	44.216
(111)	2.04	44.369	(200)	1.7723	51.522
---	1.92	47.305	(220)	1.2532	75.853
(200)	1.78	51.283	(311)	1.0688	92.224
(220)	1.26	75.372	(222)	1.0233	97.657
(311)	1.07	92.090			
(222)	1.02	98.082			

**Tabla II.**

<b>Co Hexagonal P63/mmc 05-0727</b>			<b>Co Hexagonal P6<sub>3</sub>/mmc 01-1278</b>		
(hkl)	D (Å)	$2\theta$	(hkl)	D (Å)	$2\theta$
(100)	2.165	41.6	(100)	2.17	41.583
(002)	2.023	44.7	(002)	2.03	44.599
(101)	1.910	47.6	(101)	1.92	47.305
(102)	1.480	62.7	(102)	1.48	62.726
(110)	1.252	75.9	(110)	1.26	75.372
(103)	1.149	84.2	(103)	1.15	84.105
(002)	1.083	90.6	(002)	---	---
(112)	1.007	92.5	(112)	1.07	92.09
(201)	1.047	94.7	(201)	1.05	94.378
(004)	1.015	98.7	(004)	1.02	98.082

## Anexo III

### Trabajos realizados durante el desarrollo de la presente tesis

#### 1 Artículos en revistas con arbitraje de circulación internacional

- 1.1 R. Valenzuela, G. Alvarez, and M. E. Mata-Zamora. 2008. Microwave properties of ferromagnetic nanostructures. *J. Nanoscience and Nanotechnology* 8, 1-8. C
- 1.2 Omar G. Morales-Saavedra, M. E. Mata-Zamora, Tonatiuh García, Ernesto Rivera, José G. Bañuelos and J. M. Saniger-Blesa. 2008. Inclusion of liquid crystalline azo-dyes in nanometric porous anodic aluminas: A comparative morphological and optical study. *Dyes and Pigments* 78, 48-59.
- 1.3 Rocío Redón, A. Vázquez-Olmos, M. E. Mata-Zamora, A. Ordoñez-Medrano, F. Rivera-Torres, J. M. Saniger. 2006, Contact angle studies on anodic porous alumina. *Rev. Adv. Sci.* 11, 79-87.
- 1.4 M. E. Mata-Zamora, J. M. Saniger. 2005. Thermal evolution of porous anodic aluminas: a comparative study, *Revista Mexicana de Física* 51 (5) 502-509.
- 1.5 R. Redón\*, A. Vázquez-Olmos, M. E. Mata-Zamora, A. Ordoñez, F. Rivera-Torres, J. M. Saniger. 2005, Contact angle studies on anodic porous alumina. *J. Colloid and Interface Science*, 287, 664-670.
- 1.6 R. Redón\*, A. Vázquez-Olmos, M. E. Mata-Zamora, A. Ordoñez, F. Rivera-Torres, J. M. Saniger. 2005, Contact angle studies on anodic porous alumina. *J. Colloid and Interface Science*, 287, 664-670.

#### 2 Memorias en extenso arbitradas en congresos nacionales

- 2.1 M. E. Mata-Zamora, H. Montiel Sánchez J. M. Saniger Blesa, 2006. Crecimiento de nanoalambres magnéticos por corriente alterna en plantillas de alúmina anódica porosa: microestructura y propiedades magnéticas. 176-MMZ. SOMI XXI, Congreso de Instrumentación Ensenada, Baja California, México. 22 al 25 de octubre, 5 p.
- 2.2. M. E. Mata-Zamora, R. Y. Sato Berrú, A. Vázquez-Olmos, R. Redón, J. M. Saniger Blesa, 2005. Estudio por espectroscopia Raman de nanoestructuras de óxidos metálicos: interacción de plantillas de alúmina porosa con nanopartículas de óxidos magnéticos. MMZXX229. SOMI XX Congreso de Instrumentación León Gto. México. 24 al 28 de octubre, 7 p.
- 2.3 M. E. Mata-Zamora, A. Vázquez-Olmos, F. Morales Leal, J. M. Saniger Blesa, 2004, Preparación de nanoestructuras de óxidos metálicos por el método de impregnación de membranas de alúmina anódica porosa, MMZ1929. SOMI XIX Congreso de Instrumentación Pachuca, Hidalgo, México. 25 al 29 de octubre, 5 p.
- 2.4 R. Redón, E. Mata Zamora, J. G. Bañuelos Muñetón, J. M. Saniger, A. R. Vázquez Olmos, 2004. Sistematización en el proceso de obtención de plantillas de alúmina anódica porosa (AAP), MRD1938. SOMI XIX Congreso de Instrumentación Pachuca, Hidalgo, México. 25 al 29 de octubre, 5 p.
- 2.5 M. E. Mata-Zamora, M. A. Sixtos Zaleta, L. Baños-López, M. R. Redón de la Fuente, H. Sánchez Flores, J. M. Saniger Blesa. 2003. Preparación y caracterización de nanofiltros de óxidos de aluminio anódico poroso.

MMZ18146, SOMI XVIII Congreso de Instrumentación, México D.F., Torre de Ingeniería Cd. Universitaria. 6 al 10 de octubre, 8 p.

- 2.6 M. A. Sixtos Zaleta, M. E. Mata-Zamora, M. R. Redón de la Fuente, J.G. Bañuelos-Muñeton, J. M. Saniger Blesa. 2003. Proceso de elaboración de plantillas de óxido de aluminio poroso como prototipos para cátodos de emisión de campo. MSZ18147, SOMI XVIII Congreso de Instrumentación, México D.F., Torre de Ingeniería Cd. Universitaria, 6 al 10 de octubre, 10 p.
- 2.7 J. M. Saniger Blesa, M. E. Mata Zamora, A. Bermúdez Contreras, J. G. Bañuelos Muñeton, A. Esparza García, M. Briceño García. 2002. Depósito de Fullerenos sobre plantillas de alúmina porosa, 17JSB198. SOMI XVII Congreso de Instrumentación, Mérida, Yucatán, 14 al 18 de octubre, 6 p.
- 2.8 M. E. Mata, A. Bermúdez, J. M. Saniger. 2001. Crecimiento de nanoalambres metálicos en alúmina porosa, MAT-01. SOMI XVI Congreso de Instrumentación; Querétaro, Qro. 15 al 19 de octubre, 7p.

### 3 Reportes técnicos

- 3.1 Ma. Esther Mata Zamora, 2008, Electrodeposito por corriente alterna de nanoalambres metálicos en plantillas de alúmina anódica porosa. Clave (en revisión), 21 p.
- 3.2 M. E. Mata Zamora, 2004, Caracterización de plantillas de alúmina anódica porosa para su aplicación en la síntesis de nanoalambres cerámicos. Clave CCADET/DCA/MYS/07-04, 21 p.

### 4 Congresos Internacionales

- 4.1 M. E. Mata-Zamora, H. Montiel, M. Vega, G. Alvarez. Magnetic properties of AC electrodeposited cobalt nanowires. Pan-American advanced study Institute. Zacatecas, México. 11-22 de junio, 2007.
- 4.2 M. E. Mata-Zamora, H. Montiel, A. Encinas, J. M. Saniger, R. Valenzuela. Determinación del campo de anisotropía efectivo en arreglo de nanoalambres de cobalto por el método DCA. Materia 2007, Morelia Michoacán, México, 7-12 de octubre 2007.
- 4.3 M. E. Mata-Zamora, H. Montiel Sánchez, G. Álvarez Lucio, J.M. Saniger, R. Valenzuela. Influence of the synthesis parameters on magnetic properties of AC electrodeposited cobalt nanowires. XVIII Latin American Symposium on Solid Physics (SLAFES06). Puebla, Puebla. México. 20-24 de noviembre, 2006.
- 4.4 Omar G. Morales-Saavedra, María E. Mata-Zamora, Ernesto Rivera, José G. Bañuelos, José M. Saniger. Inclusion of liquid crystalline Azo-Polymers in nanometric porous anodic aluminas: a comparative optical study. XV International Materials Research Congress. Cancún, Quintana Roo, México, 20-24 de agosto, 2006.
- 4.5 M. E. Mata, M. A. Sixtos, J. M. Saniger, Preparation of nanostructures 1D using porous anodic aluminas as host template. V International Workshop on Advanced Materials México-Korea, San Luis Potosí, S.L.P. México. 24-27 de enero, 2005,



- 4.6 R. Redón, A. Vázquez-Olmos, E. Mata-Zamora, J. Saniger, Contac angle studies on porous alumina templates. The 2<sup>nd</sup> International Conference Nanomaterials and Nanotechnologies, Crete Greece 14-18 de junio, 2005.
- 4.7 Redon R., Vázquez-Olmos A., Mata-Zamora M.E., Ordoñez-Medrano A., Saniger, J.M., Polar interactions on anodic porous alumina membranas. A study of contact angle. International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PacifiChem), Honolulu, Hawaii, USA, 15-20 de diciembre, 2005
- 4.8 Redon R., Morales-Morales D., Vázquez-Olmos A., Lemus-Santana A. A., Mata-Zamora M.E., Saniger, J.M.. Potencial Pd dendrimeric catalysts. Regeneration throw anodic aluminum oxide (AAO) nanofilters. International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PacifiChem), Honolulu, Hawaii, USA, 15-20 de diciembre, 2005
- 4.9 M. E. Mata, M. A. Sixtos, J .M. Saniger, Thermal Activation of anodic oxalic alumina. VI Solid State Chemistry, SSC, Prague, Czech Republic, 13 al 17 de agosto de 2004
- 4.10 M. E. Mata-Zamora, A. Vázquez-Olmos, M. A. Sixtos-Zaleta, J. M. Saniger Blesa. Caracterización de membranas de AAP para el depósito de nanoestructuras de óxidos metálicos. X Escuela Internacional de Ciencias y Tecnología de Materiales. Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de la Habana, Cuba. 9 al 11 de julio de 2003.
- 4.11 M. E. Mata Zamora, W. J. De la Cruz Hernández, F. Castellón, J. J. Fripiat, M. Farías Sánchez, J. M. Saniger Blesa. Microstructure of anodic alumina films formed in oxalic and sulfuric acid solution. Materials Meeting, México City, México, Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, 10-12 de febrero, 2003.

## 5 Congresos Nacionales

- 5.1 M. E. Mata-Zamora, H. Montiel Sánchez, J. M. Saniger Blesa. Crecimiento de nanoalambres magnéticos por corriente alterna en plantillas de alúmina anódica porosa: microestructura y propiedades magnéticas. 176-MMZ. SOMI XXI, Congreso de Instrumentación Ensenada, Baja California, México. 22 al 25 de octubre de 2006, 5 p.
- 5.2 M. E. Mata-Zamora, R. Y. Sato Berrú, A. Vázquez-Olmos, R. Redón, J. M. Saniger Blesa, Estudio por espectroscopia Raman de nanoestructuras de óxidos metálicos: interacción de plantillas de alúmina porosa con nanopartículas de óxidos magnéticos. SOMI XX Congreso de Instrumentación León Gto. México. 24 al 28 de octubre 2005
- 5.3 A. A. Lemus-Santana, G.Y. Campos-Espinosa, V.G. Ruíz-Lopez, A. Vazquez-Olmos, E. Mata-Zamora, R. Redón. 2005. Obtención, caracterización y estudio de la interacción de nanofiltros de alúmina anódica porosa (AAP) con dendrímeros PAMAM G1 y G2.5. Rev. Soc. Quim. Mex. (número especial) 49, 57-58. Trabajo presentado en el 2° encuentro de Química Inorgánica 2005.
- 5.4 M. E. Mata-Zamora, A. Vázquez-Olmos, F. Morales Leal, J. M. Saniger Blesa, Preparación de nanoestructuras de óxidos metálicos por el método de impregnación de membranas de alúmina anódica porosa, MMZ1929, SOMI XIX Congreso de Instrumentación Pachuca, Hidalgo, México. 25 al 29 de octubre de 2004.

- 5.5** R. Redón, E. Mata Zamora, J. G. Bañuelos Muñeton, J. M. Saniger, A. R. Vázquez Olmos. Sistematización en el proceso de obtención de plantillas de alúmina anódica porosa (AAP), MRD1938, SOMI XIX Congreso de Instrumentación Pachuca, Hidalgo, México. 25 al 29 de octubre de 2004.
- 5.6** M. A. Sixtos Zaleta, M. E. Mata-Zamora, M. R. Redón de la Fuente, J.G. Bañuelos-Muñeton, J. M. Saniger Blesa. Proceso de elaboración de plantillas de oxido de aluminio poroso como prototipos para cátodos de emisión de campo MSZ18147. SOMI XVIII Congreso de Instrumentación, México D.F., Cd. Universitaria, 6 al 10 de octubre de 2003.
- 5.7** M. E. Mata-Zamora, M. A. Sixtos Zaleta, L. Baños-López, M. R. Redón de la Fuente, H. Sánchez Flores, J. M. Saniger Blesa. Preparación y caracterización de nanofiltros de óxidos de aluminio anódico poroso MMZ18146. SOMI XVIII Congreso de Instrumentación, México D.F., Cd. Universitaria, 6 al 10 de octubre de 2003.
- 5.8** M. E. Mata-Zamora, M. A. Sixtos Zaleta, M. R. Redón de la Fuente, J. M. Saniger Blesa. Análisis microestructural de películas de alúmina anódica porosa. Sociedad Mexicana de Superficies y Vacío XXIII Congreso Nacional, Huatulco, Oaxaca, México. 29 de septiembre al 2 de octubre de 2003.
- 5.9J.** M. Saniger Blesa, M. E. Mata Zamora, A. Bermúdez Contreras, J. G. Bañuelos Muñeton, A. Esparza García, M. Briceño García. Depósito de Fullerenos sobre plantillas de alúmina porosa. 17JSB198 SOMI XVII Congreso de Instrumentación, Mérida, Yucatán, del 14-18 de octubre de 2002.
- 5.10** M. E. Mata, A. Bermúdez, J. M. Saniger, Crecimiento de nanoalambres metálicos en alúmina porosa. MAT-01. SOMI XVI Congreso de Instrumentación; Querétaro, Qro.; del 15 al 19 de octubre de 2001.

## REFERENCIAS

- [1] S. Shingubara. Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates. *J. Nanoparticle Research*, **5**, 2003, 17-30.
- [2] T. L. Wade, J. E. Wegrowe. Template synthesis of nanomaterials. *Euro. Phys. J. Appl. Phys.*, **29**, 2005, 3-22
- [3] J. Sarkar, G. G Khan, A. Basumallick. Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodic aluminum oxide template. *Bull. Mater. Sci.* **30** (3), 2007, 271-290
- [4] P. Aranda, J.M. García. Porous membranes for preparation of magnetic nanostructures. *J. Mag. Mag. Mater.* **249**, 2002, 214-219
- [5] Y. Piao, H. Lim, J.Y. Chang, W.Y. Lee, H. Kim. Nanostructured materials prepared by use of ordered porous alumina membranes. *Electrochimica Acta* **50**, 2005, 2997-3013.
- [6] K.P. Pirola, D. Navas, M. Hernández-Veléz, K. Nielsh, M. Vázquez. Novel magnetic materials prepared by electrodeposition techniques: arrays of nanowires and multi-layered microwires. *J. Alloys and Compounds* **369**, 2004, 18-26
- [7] A. Seadi, M. Ghorbani. Electrodeposition of Ni-Fe-Co alloy nanowire in modified AAO template. *Materials Chemistry and Physics* **91**, 2005, 417-423.
- [8] Y. C. Sui, J. A. González-León, A. Bermúdez, D. R Acosta, J. Feuchtwanger, J.O. Flores, B. Z. Cui, M.E. Mata-Zamora, J. M. Saniger. Anodized aluminum oxide films as nanostructured template for the growth of carbon nanotubes. *Mat. Res. Soc. Symp.* **633** (2001) A13.51.1-A13.51.8.
- [9] Y. C. Sui, J. A. González-León, A. Bermúdez, J. M. Saniger. Synthesis of multi branched carbon nanotubes in porous anodic aluminum oxide template. *Carbon*, **39**, 2001, 1709-1715.
- [10] Y. C. Sui, B. Z. Cui, R. Guardián, D. R. Acosta, L. Martínez, R. Perez. Growth of carbon nanotubes and nanofibres in porous anodic alumina film. *Carbon*, **40**, 2002, 1011-1016.
- [11] Y. Zhou, C. Shen, and H. Li. Synthesis of high ordered  $\text{LiCoO}_2$  nanowires arrays by AAO template. *Solid State Ionics* **146**, 2002, 81-86.
- [12] M. Hernández-Veléz. Nanowires and 1D arrays fabrication: An overview. *Thin Solid Films*, **495**, 2006, 51-63.
- [13] S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro, H. Asoh. Controlling factor of self-ordering of anodic porous alumina. *J. Electrochemical Society* **151**(8), 2004, B473-B478
- [14] J.W. Diggle, T.C. Downie, C.W. Goulding. Anodic, oxide films on aluminium. *Chem. Rev.* **69**, 1969, 365-399.
- [15] F. Keller, M. S. Hunter, D.L Robinson. Structural features of coatings on aluminum. *J. Electrochemical Society*, **100**(9), 1953, 411-419.
- [16] A. P. Li, F Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele. Polycrystalline arrays with hexagonal ordering on aluminum. *J. Vac. Sci. Technol.* **A17**(4). 1999, 1428-1431.
- [17] Gábor Lajos Hornyák. Characterization and optical theory of nanometal/porous alumina composite membranes. Thesis, Doctor of Philosophy in Chemistry Colorado State University, 1997.
- [18] J. P. O' Sullivan, G. C. Wood. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* **317** (1970) 511-543.

- [19] S. Ono, N. Masuk. Evaluation of pore diameter of anodic porous films formed on aluminum. *Surface and Coating Technology* **169-170** (2003) 139-142.
- [20] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele. Hexagonal pore array with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *J. Applied Physics* **84** (11) (1998) 6023-6026.
- [21] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Appl. Phys. Lett.* **72** (10) 1998, 1173-1175.
- [22] L. Ba, W. S. Li. Influence of anodizing conditions on the ordered pore formation in anodic alumina. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 2001, 2527-2531.
- [23] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele. Self-ordering regimes of porous alumina: the 10% porosity rule. *NanoLetters* **2** (7) (2000) 677-680.
- [24] S. Ono, M. Saito, H. Asoh. Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes. *Electrochimica Acta* **51**, 2005, 827-833.
- [25] E. Thompson, G.C. Wood. Porous anodic film formation on aluminium. *Nature* **290** (1981) 230-232.
- [26] Y. Yamamoto, N. Baba. Nature of the carboxylate species incorporated in anodic alumina films formed in oxalic acid solution. *Thin Solid Films* **101** (1983) 329-338.
- [27] G. Patermarakis, K. Moussoutzanis. Electrochemical kinetic study on the growth of porous anodic oxide films on aluminium. *Electrochimica Acta* **40** (6) 1995, 699-708
- [28] G. Patermarakis, C. Pavlidou. Catalysis over porous anodic alumina catalysts. *J. Catalysis* **147**, 1994, 140-155.
- [29] H. Takahashi, F. Fujimoto, H. Cono, M. Nagayama. Distribution of anions and protons in oxide films formed anodically on aluminum in a phosphate solution. *J. Electrochemical Society* **131** (8) (1984) 1856-1861.
- [30] Y. Xu, G. E. Thompson, G. C. Wood. Direct observation of the cell material comprising porous anodic films formed on aluminium. *Electrochimica Acta* **27** (11) 1982, 1623-1625.
- [31] G.E. Thompson, R. C. Furneaux, G.C. Wood, J. A. Richardson, J. S. Goode. Nucleation and growth of porous anodic films on aluminium. *Nature*, **272**, 1978, 433-435.
- [32] Y. Fukuda, T. Fukushima. Behavior of sulfate ions during formation of anodic oxide film on aluminum. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53** (1980) 3125-3130.
- [33] K. Wefers Charakya Mirsa. Oxides and hydroxides of aluminum. Alcoa technical Paper 9, Alcoa Laboratories, 1987, 68-74.
- [34] E. Palibroda, P. Marginean. Considerations on the adsorbed water concentration of sulfuric porous aluminium oxide. *Thin Solid Films* **240**, 1994, 73-75.
- [35] R.K. Nahar, V.K. Khanna. Ionic doping and inversion of the characteristic of thin film porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> humidity sensor. *Sensor and Actuators* **B46**, 1998, 35-41.
- [36] O. K. Varguese, D.Gong, W. R. Dreschel, K. G. Ong, C. A. Grimes. Ammonia detection using nanoporous alumina resistive and surface acoustic wave sensors *Sensor and Actuators* **B94**, 2003, 27-35.
- [37] Y. Fujiwara, Y. Amao. An Oxygen sensor based on the fluorescence quenching of pyrene chemisorbed layer onto alumina plates. *Sensor and Actuators* **B89**, 2003, 187-191.

- [38] N. Ito, N. Tamura, T. Tsuji, M. Hong. Strengthened porous alumina membrane tube prepared by means of internal anodic oxidation. *Microporous and Mesoporous Materials* **20**, 1998, 333-337.
- [39] N. Ito, K. Kato, T. Tsuji, M. Hongo. Preparation of tubular anodic aluminum oxide membrane. *J. Membrane Science* **117**, 1996, 189-196.
- [40] J. C. Ganley, K.L. Riechmann, E.G. Seebauer, R.I. Masel. Porous anodic alumina optimized as a catalyst support for microreactors. *J. Catalysis* **227**, 2004, 26-32.
- [41] D. Routkevitch, A.A. Tager, J. Haruyama, D. Almawlawi, M. Moskovits, J.M. Xu. Nonlithographic nano-wire arrays: fabrication, physics, and device applications. *IEEE Transactions on electron devices* **43** (10), 1996, 1646-1658.
- [42] V. M. Cepak, J. C. Hulteen, G. Che, K. B. Jirage, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin. Fabrication and characterization of concentric-tubular composite micro- and nanostructures using the template synthesis method. *J. Mater. Res.* **13** (11) (1998) 3070-3080.
- [43] J. Liang, H. Chik, J. Xu. Nonlithographic fabrication of lateral superlattices for nanometric electromagnetic-optic applications. *IEEE J. Selected topics in Quantum Electronics* **8**(5), 2002, 998-1008.
- [44] P. Hoyer, N. Baba, H. Masuda. Small quantum-sized CdS particles assembled to form a regularly nanostructured porous film. *Appl. Phys. Lett.* **66**(29), 1995, 2700-2702.
- [45] H. Masuda, K. Fukuda. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science* **268**, 1995, 1466-1468.
- [46] H. Masuda, M. Satoh. Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** Pt. 2 (1B), 1996, L126-L129.
- [47] P. Hoyer, K. Nishio, H. Masuda. Preparation of regularly structured porous metal membranes with two different hole diameters at the two sides. *Thin Solid Films* **286**, 1996, 88-91.
- [48] H. Masuda, K. Fukuda. Change of hole size of Pd hole-array electrodes in a controlled fashion by cathodic polarization in acidic electrolyte. *J. Electroanalytical Chemistry* **473** (1999) 240-244.
- [49] T. Gao, J. C. Fan, G. W. Meng, Z. Q. Chu, L. D. Zhang. Thin Au film with highly ordered arrays of hemispherical dots. *Thin Solid Films* **401**, 2001, 102-105.
- [50] S. Shingubara, O. Okio, Y. Sayama, H. Sakaue, T. Takahagi. Two-dimensional nanowires array formation on Si substrate using self-organized nanoholes of anodically oxidized aluminum. *Solid-State Electronics* **43**, 1999, 1143-1146.
- [51] D. Crouse, Y. Hwa Lo. Self-ordered pore structure of anodized aluminum on silicon and pattern transfer. *Applied Physics Letters* **76** (1) (2000) 49-51.
- [52] K. Jiang, Y. Wang, L. Gui, Y. Tang. Ordered porous films of organically-modified silica prepared by a two-step replicating process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **179**, 2001, 237-241.
- [53] D. Xu, Y. Yu, M. Zheng, G. Guo, Y. Tang. Electrochemical fabrication of one-dimensional silica nanostructures. *Electrochemistry Communications* **5**, 2003, 673-676.

- [54] H. Shiraki, Y. Kimura, H. Ishii, S. Ono, K. Itaya, M. Niwano. Investigation of formation processes of an anodic porous alumina film on a silicon substrate. *Applied Surface Science* **237**, 2004, 369-373.
- [55] Y. F. Mei, G.S. Huang, Z. M. Li, G.G. Siu, R. K.Y. Fu, Y. M. Yang, X.L. Wu, Z. K. Tang, P. K. Chu. Formation of Si-based nano-island array on porous anodic alumina *Acta Materialia* **52**, 2004, 5633-5637.
- [56] Stephen Y. Chou. Patterned magnetic nanostructures and quantized magnetic disk. *Proceedings of the IEEE*, **85** (4), 1997, 652-671.
- [57] C. A. Ross. Patterned magnetic recording media. *Annu. Rev. Mater. Res* **2001.31**:203-235.
- [58] R. Ferré. K. Ounadjela, J.M. George, L. Piraux, S. Dubois. Magnetization process in nickel and cobalt electrodeposited nanowires. *Physica Review B*, **56** (21), 1997, 14066-14075.
- [59] R. Hertel, J. Kirschner. Magnetization reversal dynamics in nickel nanowires *Physica B* **343**, 2004, 206-210.
- [60] P.M. Paulus, F. Luis, M. Kröll, G. Schmid, L.J. de Jongh. Low-temperature study of the magnetization reversal and magnetic anisotropy of Fe, Ni, and Co nanowires *J. Mag. Mag. Mater.* **224**, 2001, 180-196.
- [61] C.A. Ross, M. Hwang, M. Shima, J. Y. Cheng, M. Farhoud, T.A. Savas, H. I. Smith, W. Schwarzacher, F. M. Ross, M. Redjail, F. B. Humphrey. Micromagnetic behavior of electrodeposited cylinder arrays. *Physica Review B* **65**, 2002, 144417, 1-8.
- [62] R. Skomski, H. Zeng, D.J. Sellmyer. Incoherent magnetization reversal in nanowires. *J. Mag. Mag. Mater.* **249**, 2002, 175-180.
- [63] M. Köll, W. J. Blau, D. Grandjean, R.E. Benfield, F. Luis, P.M. Paulus, J.L. de Jongh. Magnetic properties of ferromagnetic nanowires embedded in nanoporous alumina membranes. *J. Mag. Mag. Mater.* **249**, 2002, 241-245.
- [64] K.H. Xue, G.P. Pan, M. H. Pan, M. Lu, G. H. Wang. Magnetic behaviour of arrays of nickel nanowires with small diameter. *Superlattices and Microstructures* **33**, 2003, 119-129.
- [65] L. Sun, Y. Hao, C. L. Chien, P.C. Searson. Tuning the properties of magnetic nanowires. *IBM J. Res. & Dev.*, **49** (1), 2005, 79-102.
- [66] K. Ounadjela, R. Ferré, L. Louail, J.M. George, J.L. Maurice, L. Piraux, S. Dubois. Magnetization reversal in cobalt and nickel electrodeposited nanowires. *J. Appl. Phys.* **81**(8), 1997, 5455-5457
- [67] D. AlMawlawi, N. Coombs, M. Moskovits. Magnetic properties of deposited into anodic aluminum oxide pores as a function of particle size. *J. Appl. Phys.* **70** (8), 1991, 4421-4425.
- [68] L.C. Zhang, J.C. Lodder. The influence of the packing density on the magnetic behaviour of alumite media. *J. Mag. Mag. Mater.* **88**, 1990, 236-246.
- [69] Y. Henry, K. Ounadjela, L. Piraux, S. Dubois, J. M. George, J.L. Duvail. Magnetic anisotropy and domain patterns in electrodeposited cobalt nanowires *Eur. Phys. J. B* **20**, 2001, 35-54.
- [70] T.J. Cheng, J. Journé, J.S. Gau. Magnetic anisotropy of electrodeposited cobalt on alumite substrate. *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1), 1990, 93-95.
- [71] H. Daimon, O. Kitakami. Magnetic and crystallographic study of Co electrodeposited alumite films. *J. Appl. Phys.* **73** (10), 1993, 5391-5393.

- [72] S.T. Roschenko, I.G. Shipkova, B.M. Baizuldin, K.N. Gavrilenko, E. V. Panasenko. Magnetic properties of alumite films with fixed pore system parameters containing electro-deposited Co. *J. Mag. Mag. Mater.* 148, 1995, 108-109.
- [73] V. Scarani, B. Doudin, J. P. Ansermet. The microstructure of electrodeposited cobalt-based nanowires and its effect on their magnetic and transport properties. *J. Mag. Mag. Mater.* 205, 1999, 241-248.
- [74] M. Darques, A. Encinas, L. Vila, L. Piraux. Tailoring of the c-axis orientation and magnetic anisotropy in electrodeposited Co nanowires. *J. Phys.: Condens. Matter* 16, 2004, S2279-S2286.
- [75] M. Darques, L. Piraux, A. Encinas, P. Bayle-Guillemaud, a. Popa, U. Ebels. Electrochemical control and selection of the structural and magnetic properties of cobalt nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 86, 2005, 072508-1-072508-3.
- [76] Joaquin de la Torre Medina. Anisotropía magnética y estados monodominio en redes de nanoalambres de cobalto Tesis Maestría en Ciencias (Física). Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. México 2005.
- [77] A. Vicenzo, P.L. Cavallotti. Growth modes of electrodeposited cobalt. *Electrochemical Acta* 49, 2004, 4079-4089.
- [78] M. Darques, L. Piraux, A. Encinas. Influence of the diameter and growth conditions on the magnetic properties of cobalt nanowires. *IEEE Trans. Magn.* 41 (10), 2005, 3415-3417.
- [79] Y.C Siu, J.M. Saniger. Characterization of anodic alumina by AFM. *Materials Letters* 48, 2001, 127-136.
- [80] F. Liorzou, B. Phelps, D. L. Atherton. Macroscopic models of magnetization *IEEE Tran. Magn.* 36 (2), 200, 418-428.
- [81] A. Encinas-Oropeza, M. Demand, L. Piraux, I. Huynen, U. Ebels. Dipolar interactions in arrays of nickel nanowires studied by ferromagnetic resonance. *Physical Review B* 63, 2001, 104415, 1-6.
- [82] M. Darques, A. Encinas, L. Vila, L. Piraux. Controlled changes in the microstructure and magnetic anisotropy in arrays of electrodeposited Co nanowires induced by the solution pH. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37, 2004, 1411-1416.
- [83] J. M. Barandarian, M. Vázquez, A. Hernando, J. Gonzalez, G. Rivero. Distribution of magnetic anisotropy in amorphous alloys ribbons. *IEEE Trans. Mag.* 25 (5), 1989, 3330-3332.
- [84] G. Bottoni, D. Candolfo, A. Ceccetti. The magnetic anisotropy and its distribution in CoCrPtTa/CrV thin film recording media. *J. Appl. Phys.* 91 (10), 2002, 8602-8604.
- [85] G. Bottoni, D. Candolfo, A. Ceccetti. The characteristics of the anisotropy field distribution in magnetic recording media. *J. Mag. Mag. Mater.* 195, 1999, 754-758.
- [86] G. Bottoni, D. Candolfo, A. Cecchetti, F. Masoli. Magnetic anisotropy distribution in Ba ferrite particles. *J. Mag. Mag. Mater.* 193, 1999, 326-328.
- [87] Ronald F. Soohoo. Theory and application of ferrite. Edit. Prentice-Hall, Inc. 1960.
- [88] María Herlinda Montiel Sanchez. Nanocrystalización y estudio a frecuencia de microondas de aleaciones amorfas ricas en cobalto. Tesis Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. México, 2004.

- [89] M. Demand, A. Encinas, S. Kenane, U. Ebels, I. Huynen, L. Piraux. Ferromagnetic resonance studies of nickel and permalloy nanowire arrays. *J. Mag. Mag. Mater.* 249, 2002, 228-233.
- [90] S. Pingard, G. Goglio, I. Huynen, A. Radulescu, L. Piraux. Ferromagnetic resonance in submicron metallic wires. *IEEE Trans. Mag.* 36 (5), 2000, 3482-3484.
- [91] G. Goglio, S. Pingard, A. Radulescu, L. Piraux, I. Huynen, D. Vanhoenacker, V. Vorst. Microwave properties of metallic nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 75 (12), 1999, 1769-1771.
- [92] A. Encinas, M. Demand, L. Piraux, I. Huynen, U. Ebels. Dipolar interactions in arrays of nickel nanowires studied by ferromagnetic resonance. *Phys. Rev. B*, 63, 2001, 104415.
- [93] A. Encinas, M. Demand, L. Piraux, U. Ebels, I. Huynen. Effect of bipolar interactions on the ferromagnetic resonance properties in arrays of magnetic nanowires. *J. Appl. Phys.* 89 (11), 2001, 6704-6706
- [94] A. Encinas, M. Demand, L. Vila, L. Piraux, I. Huynen. Tunable remanent state resonance frequency in arrays of magnetic nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 81 (11), 2002, 2032-2034.
- [95] M. Darques, L. Piraux, A. Encinas, P. Bayle-Guillemaud, A. Popa, U. Ebels. Electrochemical control and selection of the structural and magnetic properties of cobalt nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 86, 072508, 2005.
- [96] T. Li, Y. Sui, A. Huang, S. Yang, B. Gu, Y. Du. Spin-configuration-related ferromagnetic resonance in nickel nanowire arrays. *J. Phys.: Condens. Matter* 17, 2005, 3637-3645.
- [97] O. Yalcin, F. ILDIS, M. Özdemir, b. Aktas, Y. Köseoglu, M. Bal, M.T. Tuominen. Ferromagnetic resonance studies of Co nanowire arrays. *J. Mag. Mag. Mater.* 272-276, 2004, 1684-1685.
- [98] María de los Ángeles Sixtos Zaleta. Métodos alternativos para el crecimiento de nanoalambres metálicos en matrices de alúmina porosa. Tesis de Física, Facultad de Ciencias, UNAM. México, 2005.
- [99] G. I. Hornyak, C. J. Patrissi, C. R. Martin. Fabrication, characterization and optical properties of gold nanoparticle/porous alumina composites: the nonscattering Maxwell-Garnett limit. *J. Phys. Chem. B*, 101, 1997, 1548-1555.
- [100] A. Saedi, M. Ghorbani. Electrodeposition of Ni-Fe-Co alloy nanowire in modified AAO template. *Materials Chemistry and Physics* 91, 2005, 417-423
- [101] A. T. Shawaqfeh, R. E. Baltus. Fabrication and characterization of single layer and multi-layer anodic alumina membranes. *J. Membrane Science* 157, 1999, 147-158.
- [102] A. Jagminiene, G. Valincius, A. Riaukaite, A. Fagminas. The influence of the alumina barrier-layer thickness on the subsequent AC growth of copper nanowires. *J. Crystal Growth* 274, 2005, 622-631.
- [103] Guillermo Alvarez Lucio. Caracterización de la absorción de potencias en materiales ferroeléctricos a muy altas frecuencias. Tesis Doctor en Ciencias (Física de los Materiales). Escuela Superior de Física y Matemáticas, IPN. México, 2006.
- [104] P. Tarte. Infra-red of spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of  $\text{AlO}_4$  tetrahedral and  $\text{AlO}_6$  octahedra. *Spectrochimica Acta* **23A**, 1967, 2127-2143.



- [105] K. Nakamoto. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Wiley-Interscience publication John Wiley & Sons, 1986.
- [106] D. Peak, R. G. Ford, D. L. Sparks. An *in situ* ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on Goethite. *J. Colloid and Interface Science* **218**, 1999, 289-299.
- [107] Y. Arai, D.L Sparks. ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface. *J. Colloid and Interface Science* **241**, 2001, 317-326.
- [108] K. D. Dobson, A. J. Maquillan. In situ infrared spectroscopic analysis of the adsorption of aliphatic carboxylic acids to TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> from aqueous solutions. *Spectrochimica Acta PartA* **55**, 1999, 1395-1405
- [109] J. Saniger, H. Hu, V. M. Castaño, J. García. Characterization of the metal oxide-polyacrylic acid compounds by Fourier transform infrared spectroscopy. *Handbook on characterization techniques for the solid-solution interface*. Edited James H. Adair, Jon A. Casey, S. Venigalla. 169-176.
- [110] A. Schindler. Mass changes transformation energetic and evolved gas analysis of 3 porous anodic alumina samples. Netzsch applications laboratory thermoanalytical section. 820.057/03.26 march 2003.
- [111] C. Monterra, A. Zecchina, S. Coluccia, A. Chiorino. I.r. Spectroscopic study of CO<sub>2</sub> adsorption onto  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **173**, 1977, 1544-1560.
- [112] J.L. Maurice, D. Imhoff, P. Etienne, O. Durand, S. Dubois, L. Piraux, J. M. George, P. Galtier, A. Fert. Microstructure of magnetic metallic superlattices grown by electrodeposition in membrane nanopores. *J. Magn. Magn. Mater.* **184**, 1998, 1-18.
- [113] R. Valenzuela, G. Alvarez, H. Montiel, M. P Gutiérrez, M. E. Mata-Zamora, F. Barrón, A. Y. Sánchez, I. Betancourt, R. Zamorano. Characterization of magnetic materials by low-field microwave absorption techniques. *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 2008, 1961-1965.
- [114] R. D. Zysler, J. Tejada, E. Molins. Electron spin resonance measurements in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> free rotor nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, 2004, e1191-e1192.
- [115] K.H. Wu, H. Y. Li, C. C. Yang, H. B. Chen. Effect of pH on the EPR properties of NiZn ferrite/SiO<sub>2</sub> nanocomposite. *Appl. Surf. Sci.* **228**, 2204, 285-291.
- [116] C. A. Ramos, E. Vassallo Brinetti, D. Navas, K. Pirota, M. Vázquez. Variable-size Ni Magnetic nanowires as observed by magnetization and ferromagnetic resonance. *Phys. B* **384**, 2206, 19-21.
- [117] C. A. Ramos, E. De Biasi, R. D. Zysler, E. Vassallo Brinetti, M. Vázquez. Blocking effects in magnetic resonance? The ferromagnetic nanowires case. *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, 2007, e63-e66.
- [118] B. D. Cullity. Introduction to magnetic materials. Addison-Wesley Publishing Company. 1972.
- [119] G. Bertotti. Hysteresis in magnetism. For physicists, materials scientists, and engineers. Academic Press Series in Electromagnetism. 1998.