

NANOTUBOS MAGNÉTICOS

Juan Luis Palma, Departamento de Ciencias Básicas

(Del artículo original: "Temperature dependent magnetic properties of Ni nanotubes synthesized by atomic layer deposition", A. Pereira, J. L. Palma, J. C. Denardín, J. Escrig; Nanotechnology 27 (2016) 345709)

En este artículo se presenta la preparación, caracterización y estudio de las propiedades físicas de nanotubos de material magnético que están sintetizados dentro de una matriz porosa de alúmina (óxido de aluminio). La síntesis del arreglo de nanotubos se hace mediante la deposición de capas atómicas, que es un método de deposición química y gaseoso. Este método, debido a su naturaleza, deposita óxidos, por lo que, para obtener un nanotubo metálico, es necesario reducir la cantidad de oxígeno del material, y así transformar el óxido metálico en metal. Los nanotubos están sintetizados de un material magnético llamado Níquel (Ni), por lo que estas nanoestructuras se pueden considerar como nanoimanes con forma de tubo.



INTRODUCCIÓN

Las estructuras casi-unidimensionales se estudian debido a un interés de ciencia fundamental y de potencial tecnológico, y se presentó mayor interés después de que Iijima, en 1991, descubriera los nanotubos de carbón [1]. Recientemente, los nanotubos magnéticos han despertado interés en el ámbito de la "espin-trónica" (*spintronic*, *componentes electrónicos diseñados en nanoescala que funcionan en base al espín magnético y movimiento de las regiones magnetizadas*) en donde se espera que el movimiento de la pared que separa dos dominios magnéticos (regiones donde la magnetización cambia de sentido) ocurra a grandes velocidades [2-7]. En biotecnología, se necesitan nanoestructuras magnéticas con baja densidad que puedan flotar en las soluciones para aplicaciones InVivo [8]. Además, en separación celular, o entrega controlada de medicamentos mediante nanoencapsulación, los nanotubos magnéticos son buenos candidatos al ser fácilmente controlables mediante pequeños campos magnéticos.

A diferencia de los métodos de deposición electroquímicos [9-22], *La técnica de deposición de capas atómicas (ALD, del inglés: Atomic Layer Deposition)* permite un control preciso del espesor de la pared del tubo, debido a que se pueden depositar películas ultra delgadas mediante esta técnica [23-30]. Esta técnica consiste en depositar en una cámara de vacío un precursor en forma de vapor sobre la superficie, y una vez que la superficie está saturada de este precursor (de cierta forma podemos pensar esto como si estuviésemos empañando un vidrio, que al empaparse la superficie se satura de vapor de agua), se retira y se ingresa un segundo precursor, que reacciona con el primero y satura nuevamente la superficie. Esto es, un ciclo simple de ALD; si se repite este ciclo ené veces, se puede obtener un mayor espesor del material depositado. Para este estudio se depositaron 2000 ciclos de ALD y se obtuvieron nanotubos con un espesor de pared de 14 nanómetros.

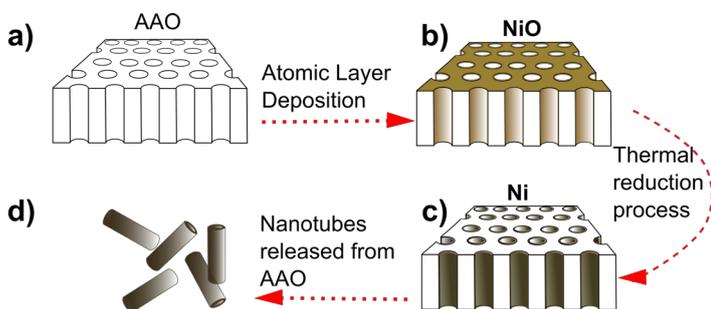


FIGURA 1

Esquema de los pasos a seguir en la síntesis de nanotubos. (a) Membrana de alúmina nanoporosa. (b) Depósito de óxido de Níquel (NiO) por medio de ALD. (c) Reducción de NiO para transformarlo en Ni. (d) La membrana de alúmina se disuelve y los nanotubos quedan libres, flotando en solución.

En este trabajo nos dedicamos a estudiar las propiedades magnéticas de nanotubos en función de la temperatura a la cual el nanotubo se encuentra. *Estudiamos la fuerza magnética que tiene el nanoimán con forma de tubo (conocida como campo coercitivo) y la facilidad de magnetización en una dirección preferencial (conocida como anisotropía)* [13-14,28].

RESULTADOS

La figura 2, muestra en (a) la vista macroscópica a ojo desnudo de una membrana de alúmina porosa antes de ser depositada (de color blanco), después de depositarle óxido de Níquel (de color amarillo) y después de reducir la cantidad de oxígeno del óxido de Níquel, transformándola en Níquel (de color negro). Este proceso de transformación de un óxido a un metal, se conoce como "proceso de reducción térmico" y se realiza bajo una atmósfera controlada compuesta por 4% de Hidrógeno y 96% de Argón. Este proceso de reducción (también conocido como dewetting) produce pequeños cristales de 7 nanómetros en el nanotubo, los cuales se pueden apreciar si se observa con cuidado la figura 1 (d), micrografía que fue obtenida por medio de un microscopio de transmisión de electrones (TEM, Transmission Electron Microscopy). Estos nanotubos se encuentran en un arreglo hexagonal impuesto por la geometría natural de los poros de la membrana de alúmina, lo cual se aprecia en la vista superior de esta membrana en la figura 1 (c), esta micrografía se tomó con un microscopio de barrido electrónico (SEM, Scanning Electron Microscopy). El diámetro externo de los nanotubos es de 105 nanómetros.

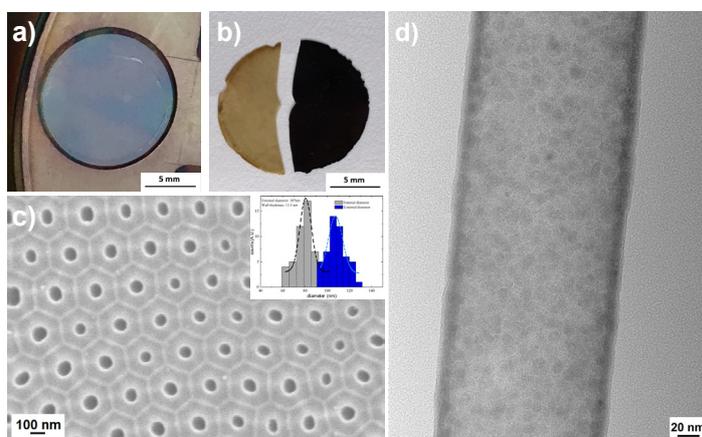


FIGURA 2

Muestra de nanotubos de Ni. (a) membrana de alúmina porosa. (b) media membrana con NiO y la otra media membrana con Ni. (c) micrografía SEM de la superficie de la membrana nanoporosa con los tubos de Ni. (d) Micrografía TEM de un nanotubo suelto, después de ser liberado de la membrana. Este nanotubo está compuesto por nanocristales de Ni de 7 nm.

En la figura 3 (a) y (c) se muestra una microscopía SEM de los nanotubos liberados de la membrana de alúmina los cuales son muy largos (de 25 micrómetros) y muy uniformes a lo largo del nanotubo. Se muestra además de la composición elemental (cantidad de elementos químicos presentes en la muestra) mostrada en la figura 3 (b).

Las mediciones magnéticas se hicieron en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM, Vibrating Sample Magnetometer), en el cual se aplicó un campo magnético a lo largo del eje principal del nanotubo, y se varió la temperatura desde 5K hasta 300K (*K corresponde a Kelvin, y es una medida de la temperatura que tiene correspondencia lineal con los grados Celsius que comúnmente utilizamos, donde cero K, es el cero absoluto de temperatura, no existe temperatura más baja que esto, y corresponden a -273.15°C*).

Además, se realizaron curvas del tipo FC-ZFC (Field Cooling, Zero Field Cooling), las cuales se refieren a enfriar la muestra con y sin campo aplicado y se mide cómo varía la magnetización en la muestra a medida que se cambia la temperatura. El comportamiento que se encuentra de este tipo de curva se muestra en la figura 5 (a). Además de las mediciones de la magnetización que se muestran en la figura 4 a distintas temperaturas, se puede obtener la dependencia de la coercividad y de la magnetización remanente en función de la temperatura, las cuales se muestran en la figura 5 (b) y (c). Se observa de esta figura que la muestra tiene mayor coercividad y magnetización

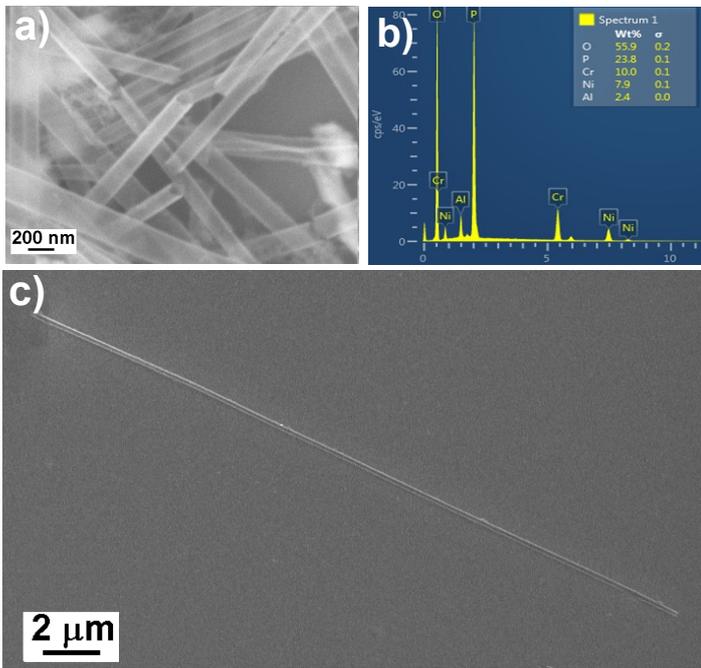


FIGURA 3

(a) Nanotubos de Ni liberados de la membrana nanoporosa. (b) Análisis elemental de la muestra en A. (c) Un nanotubo aislado, de largo 25 micrometros.

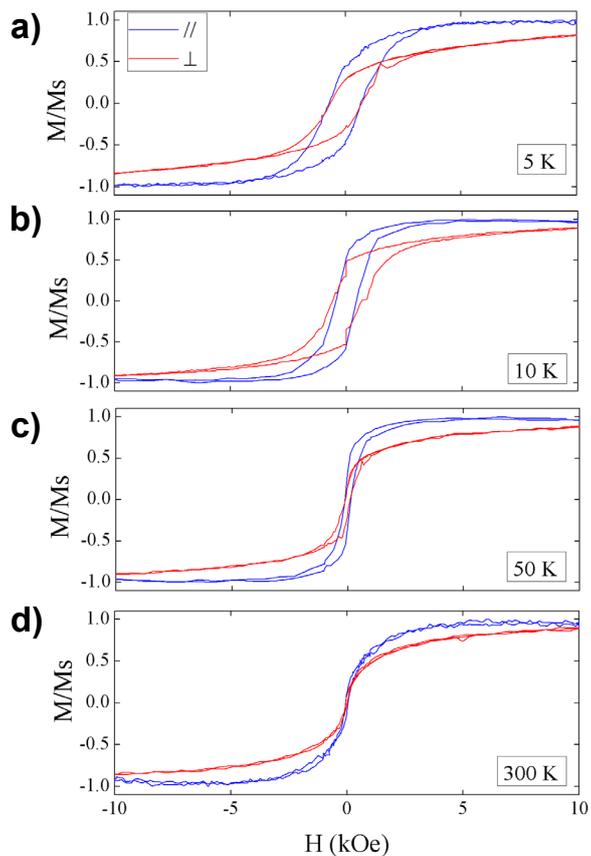


FIGURA 4

Medición de la magnetización para la muestra de nanotubos de Ni, a diferentes temperaturas, y con el campo magnético externo aplicado en el eje principal de la muestra (curva azul) y perpendicular al eje principal de la muestra (curva roja)

remanente a menor temperatura. Es decir, en algún punto, al momento de descender la temperatura la muestra adquiere una anisotropía magnética, una dirección preferencial de magnetización. A este punto en la temperatura se le llama, Temperatura de bloqueo, TB, que en este tipo de muestras es de 44 K. Esta temperatura está relacionada con el tamaño de los pequeños granos de los que se compone el nanotubo, los que están en la figura 2 (d). Además, el punto en el que se separan las curvas FC-ZFC es cercano a los 110K, el cuál es un comportamiento típico para grandes distribuciones de tamaño. Esto implica que después de la reducción térmica las paredes del nanotubo están formadas por nanopartículas de Níquel superparamagnéticas con temperatura de bloqueo de 44K.

Superparamagnetismo: el superparamagnetismo, no es fácil de entender a buenas y a primeras, pero se puede ver como un balance entre la energía de anisotropía (kv) y la energía térmica (KBT) para la cual la magnetización se mantiene durante un tiempo en la nanopartícula. Por ejemplo, a temperatura ambiente (25°C), para una partícula de 100nm de diámetro (que comúnmente se usan en los discos duros desde el 2011) la magnetización perdurará 10 años, es decir, la información perdurará 10 años.

El superparamagnetismo presente en la muestra, evita que los nanotubos se atraigan magnéticamente entre sí, y así se evita que se aglomeren. Esto es muy útil para aplicaciones de encapsulamiento y entrega controlada de fármacos (drug delivery).

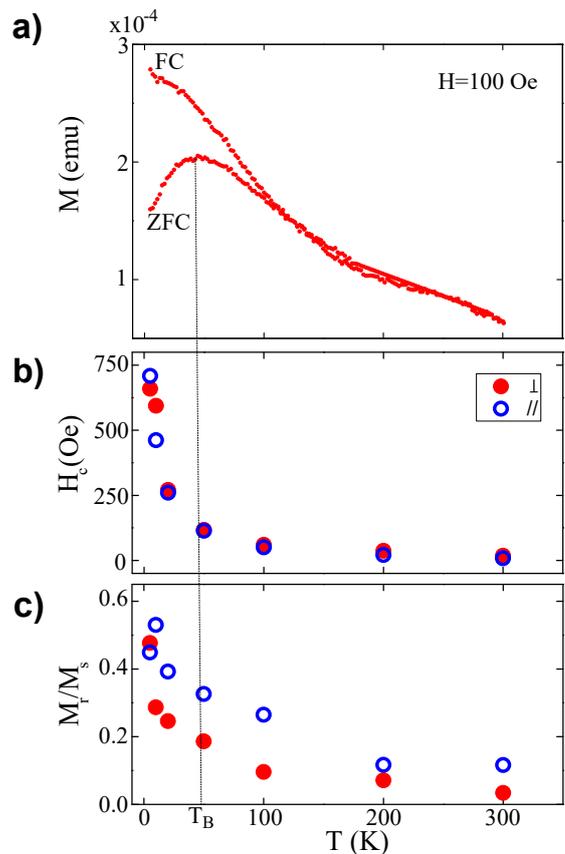


FIGURA 5

(a) Curva FC-ZFC de la muestra de nanotubos de Ni. (b) y (c) muestran la coercividad y la remanencia en función de la temperatura. La temperatura de bloqueo de la muestra es de 44k.

CÁLCULOS ANALÍTICOS

Si se ajusta el comportamiento experimental de la coercividad con los cálculos analíticos, entonces es posible estimar el valor de la densidad de energía de anisotropía, K , para el arreglo de nanotubos de Ni en el rango de temperaturas medidas [33].

Cuando se aplica campo magnético externo, con dirección a lo largo del eje principal del nanotubo, la magnetización del nanotubo apuntará en una dirección y si se invierte la dirección de ese campo externo entonces la magnetización del nanotubo apunta en la otra dirección opuesta, y aquí es cuando ocurre un proceso de inversión de la magnetización. Este proceso puede ocurrir por medio de tres mecanismos, coherente (que todos los momentos magnéticos de los átomos que componen el nanotubo apuntan al mismo tiempo en la dirección del campo externo aplicado), vórtice (que es una configuración de los espines que tiene la forma de un remolino y este cambio se transmite en dirección del eje principal del nanotubo) y modo transversal (que los momentos magnéticos apuntan perpendicular al eje principal del nanotubo y este cambio se transmite por el eje principal del nanotubo) [25, 34-38].

Si el diámetro del nanotubo es mayor a 50 nanómetros, se espera que la reversión de la magnetización ocurra mediante la nucleación y la propagación de una pared de dominio del tipo vórtice [34]. El campo de nucleación en nanotubos con anisotropía uniaxial viene dado por [38, 39];

$$(1) \quad H_n^V(\theta) \cos(\theta - \omega) = (N_x(l) \sin(\omega)^2 + N_z(l) \cos(\omega)^2 - c - d[3 \cos(\omega)^2 - 1])M_0$$

$$(2) \quad H_n^V(\theta) \sin(\theta - \omega) = \left([N_x(l) - N_z(l) + d] \frac{\sin(2\omega)}{2} \right) M_0$$

Donde,

$$(3) \quad c = q^2 L_{ex}^2 / R^2$$

Además,

$$(4) \quad d = K / \mu_0 M_0^2$$

Y de la ecuación (3), el factor q debe satisfacer la siguiente ecuación compuesta por las funciones de Bessel de primer ($J_1(Z)$) y segundo ($Y_1(Z)$) tipo;

$$(5) \quad \frac{qJ_0(q) - J_1(q)}{qY_0(q) - Y_1(q)} - \frac{\eta qJ_0(q) - J_1(q)}{\eta qY_0(q) - Y_1(q)} = 0$$

El factor mostrado en (3) también depende de una cantidad muy importante en magnetismo, conocida como el "largo de intercambio". Una red compuesta por dos momentos magnéticos, tiene, entre otras, dos interacciones principales; la interacción dipolar entre momentos magnéticos (que afecta a toda la red al mismo tiempo, por esto se le llama interacción de largo alcance) y una interacción de intercambio, que es una interacción que tiene el momento magnético con sus vecinos más próximos, es por esto que esta interacción se le llama de corto alcance. Pero, ¿Qué tan largo o corto es el alcance de esta interacción de intercambio?; Bueno, eso queda determinado por L_{ex}

$$(6) \quad L_{ex} = \sqrt{2A / \mu_0 M_0^2}$$

y es del orden de 2 a 15 nanómetros, dependiendo de las constantes del material como A (rigidez de la red) y M_s (magnetización de saturación, así como constantes universales, la permeabilidad del vacío. Esta constante dice que tan permeable es el vacío a los campos, tal como el caso contrario de un impermeable al agua, si gusta pensarlo así.

Entonces el campo de nucleación de la pared del tipo vórtice, depende de todos estos factores, además del factor desmagnetizante en la dirección x y z ($N_x(l)$, $N_z(l)$), el cual es un número que da cuenta de que tan fácil es desmagnetizar la muestra en una dirección específica. De aquí se puede concluir, lo importante que la geometría (largo (l) y radio (R), o la forma de una nanopartícula. El espesor de la pared del tubo, lo determina el factor e . El ángulo θ determina la dirección del campo aplicado, y el ángulo ω determina el ángulo de la nucleación con respecto al eje principal del nanotubo [39]. La ecuación (2) admite infinitas soluciones, por lo que consideramos solo la que tiene menor valor de campo de nucleación ($\theta=0$). Tal como Aharoni menciona [39], para un sistema aislado, el salto en la magnetización ocurre en o cerca del campo de nucleación del tipo vórtice. Para los cálculos analíticos se utilizó un largo del nanotubo de 25 micrómetros, con diámetro de 105 nanómetros, y espesor de pared del tubo de 14 nanómetros. Además de una magnetización de saturación $M_s=4.8 \times 10^5 (\text{Am}^{-1})$, una constante de rigidez de $A=10^{-11} (\text{Jm}^{-1})$. La anisotropía se dejó como una variable para ajustar los datos experimentales.

De esta manera, en la figura (6) se muestra los valores ajustados para la constante de anisotropía, K , con los valores experimentales. Donde los valores positivos de la anisotropía, denotan una magnetización a lo largo del eje principal del nanotubo, y los valores negativos de la anisotropía, denotan una magnetización en el plano circular de la sección transversal del nanotubo. De la figura (6) se observa una transición del eje de magnetización cercana a 23K. Es decir, de la figura (5) se observa que a menores temperaturas la coercividad cuando el campo se aplica paralelo a los nanotubos es mayor que cuando el campo se aplica perpendicular al eje principal de los nanotubos. Para temperaturas mayores, se tiene el efecto contrario. Entonces el modelo teórico no solo describe muy bien el efecto de la magnetización en nanotubos, si no que también es capaz de cuantificar la anisotropía efectiva de los nanotubos.

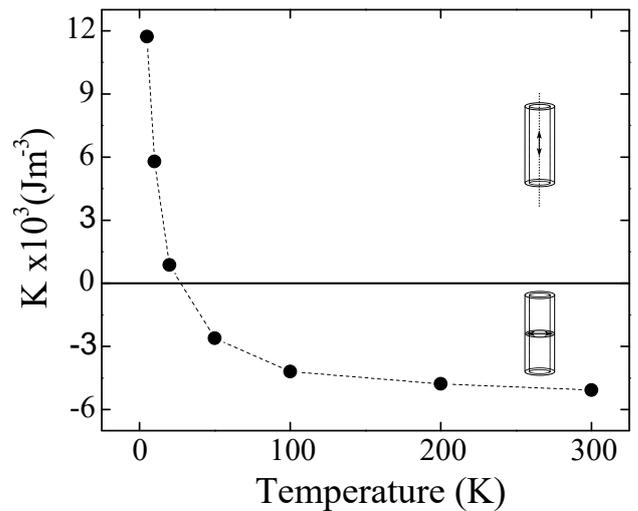


FIGURA 6

Comportamiento de la constante de anisotropía efectiva en función de la temperatura.

CONCLUSIONES

Podemos entonces concluir, que es posible sintetizar nanotubos de NiO y transformarlos a Ni. Estos se pueden tener ordenados hexagonalmente en una matriz de alúmina, o sueltos en una solución. Se puede utilizar la técnica de ALD, para construir tubos bastante largos (25 micrometros) con espesores de pared muy delgados (14 nm) y radios del orden de los 105 nm. Al reducir la cantidad de oxígeno en el NiO, este se transforma en Ni, por medio de la fonación de nanocristales de 7nm. Al medir las propiedades magnéticas, se encuentra una temperatura de bloqueo de 44K, lo cual está directamente relacionada con el tamaño de los nanocristales. Por medio de cálculos analíticos, es posible describir el comportamiento magnético de este tipo de muestras, y encontrar cómo se comportan las orientaciones preferentes de la magnetización dependiendo de la temperatura a la que se encuentre la muestra.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Iijima S 1991 *Nature* 354 56
- [2] Yan M, Kakay A, Gliga S and Hertel R 2010 *Phys. Rev. Lett.* 104 057201
- [3] Landeros P and Nuñez A S 2010 *J. Appl. Phys.* 108 033917
- [4] Yan M, Andreas C, Kakay A, García-Sánchez F and Hertel R 2011 *Appl. Phys. Lett.* 99 122505
- [5] Otalora J A, López-López J A, Núñez A S and Landeros P 2012 *J. Phys. Condens. Matter* 24 436007
- [6] Espejo A P, Vidal-Silva N, López-López J A, Goerlitz D, Nielsch K and Escrig J 2015 *Appl. Phys. Lett.* 106 132405
- [7] Yan M, Kakay A, Andreas C and Hertel R 2012 *Phys. Rev. B* 88 220412
- [8] Eisenstein M 2005 *Nat. Methods* 2 484
- [9] Cao H, Wang L, Qiu Y, Wu Q, Wang G, Zhang L and Liu X 2006 *Chem. Eur. J. of Chem. Phys.* 7 1500-4
- [10] Wang X W, Yuan Z H, Sun S Q, Duan Y Q and Bie L J 2008 *Mater. Chem. Phys.* 112 329-32
- [11] Li X, Wang Y, Song G, Peng Z, Yu Y, She X and Li J 2009 *Nanoscale Res. Lett.* 4 1015-20
- [12] Li X et al 2010 *J. Phys. Chem. C* 114 6914-6
- [13] Ahmad N, Chen J Y, Zhou W P, Liu D P and Han X F 2011 *J. Supercond. Nov. Magn.* 24 785-92
- [14] Chen J Y, Ahmad N, Shi D W, Zhou W P and Han X F 2011 *J. Appl. Phys.* 110 073912
- [15] Wang X W, Yuan Z H and Fang B C 2011 *Mater. Chem. Phys.* 125 1-4
- [16] Proenca M P, Sousa C T, Ventura J, Araujo J P, Escrig J and Vázquez M 2012 *Spin* 2 1250014
- [17] Li Y L, Tang S L, Xie R, Wang Y, Yang M, Gao J L, Xia W B and Du Y W 2012 *Appl. Phys. Lett.* 100 052402
- [18] Sharif R, Shamaila S, Shaheen F, Chen J Y, Khaleeq-ur-Rahman M and Hussain K 2013 *Appl. Phys. Lett.* 102 013114
- [19] Dar F I, Moonoswamy K R and Es-Souni M 2013 *Nanoscale Res. Lett.* 8 363
- [20] Li X, Z. Wu K, L. Ye Y and Wei X-W 2014 *Cryst. Eng. Comm* 16 4406-13
- [21] Chen Y H, Duan J L, Yao H J, Mo D, Liu T Q, Wang T S, Hou M D, Sun Y M and Liu J 2014 *Physica B* 441 1-4
- [22] Li X, Li P, Song G, Peng Z, Feng S and Zhou C 2014 *Material Letters* 122 58-61
- [23] Miikkulainen V, Leskela M, Ritala M and Puurunen R L 2013 *J. Appl. Phys.* 113 021301
- [24] Daub M, Knez M, Goesele U and Nielsch K 2007 *J. Appl. Phys.* 101 09J111
- [25] Escrig J, Daub M, Landeros P, Nielsch K and Altbir D 2007 *Nanotechnology* 18 445706
- [26] Daub M, Bachmann J, Jing J, Knez M, Gosele U, Barth S, Mathur S, Escrig J, Altbir D and Nielsch K 2007 *ECS Transactions* 11 139-48
- [27] Weber D P et al 2012 *Nano Lett.* 2 6139-44
- [28] Ruffer D et al 2014 *APL Materials* 2 076112
- [29] Pitzschel K, Montero Moreno J M, Escrig J, Albrecht O, Nielsch K and Bachmann J 2009 *ACS Nano* 3 3463-8
- [30] Elam J W, Routkevitch D, Mardilovich P P and George S M 2003 *Chem. Mater.* 15 3507-17
- [31] L'vov B V and Galwey A K 2012 *J. Therm. Anal. Calorim.* 110 601-10
- [32] Chong Y T, Eric Yau M Y, Yang Y, Zacharias M, Goerlitz D, Nielsch K and Bachmann J 2011 *J. Appl. Phys.* 110 043930
- [33] Bran C, Espejo A P, Palmero E M, Escrig J and Vázquez M 2015 *J. Magn. Magn. Mater.* 396 327-32
- [34] Landeros P, Allende S, Escrig J, Salcedo E and Altbir D 2007 *Appl. Phys. Lett.* 90 102501
- [35] Allende S, Escrig J, Altbir D, Salcedo E and Bahiana M 2008 *Eur. Phys. J. B* 66 37-40
- [36] Escrig J, Bachmann J, Jing J, Daub M, Altbir D and Nielsch K 2008 *Phys. Rev. B* 77 214421
- [37] Bachmann J, Escrig J, Pitzschel K, Montero Moreno J M, Jing J, Gorklitz D, Altbir D and Nielsch K 2009 *J. Appl. Phys.* 105 07B521
- [38] Albrecht O, Zierold R, Allende S, Escrig J, Patzig C, Rauschenbach B, Nielsch K and Gorklitz D 2011 *J. Appl. Phys.* 109 093910
- [39] Aharoni A 1997 *J. Appl. Phys.* 82 1281
- [40] Chang C-R, Lee C M and Yang J-S 1994 *Phys. Rev. B* 50 6461

Legado 2017 para la Facultad de Ingeniería: LABORATORIOS DE INVESTIGACIÓN

Los espacios para experimentación en ingeniería, cuentan con la remodelación y construcción de más de 800 m² que permitirán potenciar la formación de los estudiantes de la facultad y también fomentar el desarrollo investigativo de nuestros académicos. Los laboratorios, poseen estándares de alto nivel en minerología, microscopía, ingeniería sanitaria, química y materiales. Además de estar equipados con tecnología de punta.

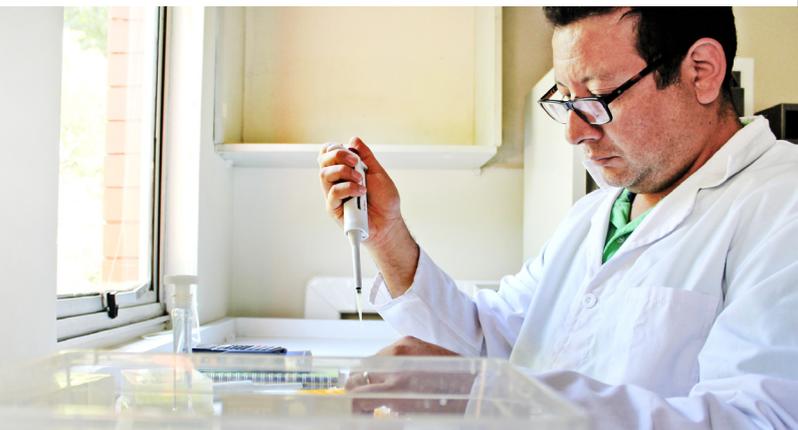


LABORATORIO DE NANOSÍNTESIS

En este laboratorio se realizan la síntesis de nanopartículas, nanoalambres y nanoestructuras planas por medio de litografía. El trabajo experimental es dirigido por el Dr. Juan Luis Palma, quién es el responsable de un proyecto fondecyt sobre la síntesis de nanoestructuras magnéticas con geometrías complejas.

LABORATORIO DE CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS (LABCIAL)

Lugar a cargo de la Dra. Loreto Muñoz, el cual ha servido para la conducción de investigaciones como la de 'Polos Territoriales: desarrollo de ingredientes funcionales y aditivos especializados para la valorización de la pequeña y mediana agricultura de secano'. Proyecto orientado al estudio de leguminosas y cereales (lentejas, porotos, garbanzos, alforfón y avena) para la obtención de ingredientes funcionales y aditivos especializados.



LABORATORIO DE ENERGÍA Y AGUAS

Aquí, el Dr. Sergio Cárdenas, académico e investigador dirige varios estudios experimentales, uno de ellos en torno a la medición de la eficiencia de gases obtenidos a través de procesos de biodigestión simulada. El objetivo es determinar de manera segmentada cuales gases resultan más eficientes que otros como alternativa energética.

LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN DE ARDUINOS Y MONITOREO AMBIENTAL

En este espacio, el Dr. Nelson Sepúlveda está a cargo de la experimentación en cuanto a desarrollo y programación de arduinos capaces de determinar mediciones de aspectos medioambientales como el CO₂ o como, por ejemplo, la que sirvió de bases para el desarrollo del proyecto de Vinculación con el Medio de 'Estaciones de Monitoreo UV con Colegios de la Región Metropolitana'.

